


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

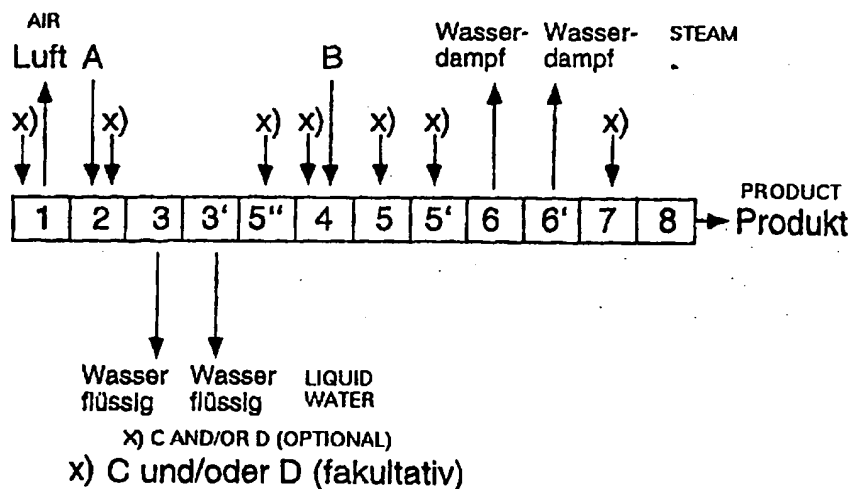
|   |  |   |   |
|---|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :<br><b>C08J 3/205, C08L 51/04, B29B 13/06,<br/>B29C 47/40, 47/64, 47/76</b>  |  | A1  | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/13412</b> |
|   |  | (43) Internationales<br>Veröffentlichungsdatum:   | 2. April 1998 (02.04.98)  |
| (21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/05000</b>  |  | (74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT;<br/>D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>  |   |
| (22) Internationales Anmeldedatum: <b>12. September 1997<br/>(12.09.97)</b>   |  | (81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ,<br/>GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO,<br/>RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ,<br/>BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT,<br/>BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, I.U, MC,<br/>NL, PT, SE).</b> |   |
| (30) Prioritätsdaten:<br><b>196 39 465.1 26. September 1996 (26.09.96) DE</b>   |  | Veröffentlicht<br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen<br/>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen<br/>eintreffen.</i>   |   |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AK-<br/>TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen<br/>(DE).</b>   |  |   |   |
| (72) Erfinder; und<br>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>GÜNTHERBERG,<br/>Norbert [DE/DE]; Nachtigallenweg 44, D-67346 Speyer<br/>(DE). HOFMANN, Jürgen [DE/DE]; Münschbuschweg 30c,<br/>D-67069 Ludwigshafen (DE). MAILAHN, Elmar [DE/DE];<br/>Philosophenstrasse 29e, D-67547 Worms (DE). OHLIG,<br/>Hilmar [DE/DE]; Ländelstrasse 60, D-67657 Kaiserslautern<br/>(DE). CZAUDERNA, Bernhard [DE/DE]; Kapellenweg 34,<br/>D-69493 Hirschberg (DE). GRABOWSKI, Sven [DE/DE];<br/>Pfalzgrafenstrasse 53, D-67061 Ludwigshafen (DE). BUS,<br/>Klaus [DE/DE]; Friedrich-Engels-Strasse 54, D-67655<br/>Kaiserslautern (DE).</b> |  |   |   |

(54) Title: **PROCESS FOR PRODUCING THERMOPLASTICS**(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON THERMOPLASTEN**

(57) Abstract

A process is disclosed for producing thermoplastics modified to be impact-resistant or polymer blends containing such modified thermoplastics. The thermoplastics or polymer blends contain: (A) 5 to 95 wt % of at least one water-wet elastomer component A which contains up to 60 wt % residual water; (B) 5 to 95 wt % of at least one thermoplastic polymer B; (C) 0 to 95 wt % of at least another polymer C; and (D) 0 to 70 wt % additives D. The elastomer component A is mixed with the thermoplastic polymer B, if available with the other polymer C and if available with the additives D

in a screw-machine while mechanically dewatering the elastomer component A. The process is characterised in that components A, B, C and D are supplied to an extruder with at least two screws that rotate in the same or opposite directions and have a diameter  $D_{\text{screw}}$ . Seen in the feeding direction (downstream), the extruder substantially consists of at least one dosing section in which the elastomer component A is supplied to the extruder by a dosing device; at least one squeezing section for dewatering the elastomer component A having at least one pressure element and at least a corresponding dewatering opening located upstream of the (first) pressure element at a distance therefrom equal to at least one screw diameter  $D_{\text{screw}}$ ; at least one feeding section in which the thermoplastic polymer B is fed into the extruder as a molten mass; at least one plasticising section fitted with mixing and/or kneading elements; at least one degassing section with at least one degassing hole in which the residual water is removed as steam; and an extraction zone. The water expelled through the dewatering openings is partially or totally present in the liquid phase, and components C and/or are supplied together or separately, either together with components A and/or B or separately from A and B in one or more of the above-mentioned extruder sections.



### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Thermoplasten oder schlagzäh modifizierte Thermoplaste enthaltende Polymerblends, wobei die Thermoplasten bzw. die Polymerblends A) 5 bis 95 Gew.-% mindestens einer wasserfeuchten, bis zu 60 Gew.-% Restwasser enthaltenden Elastomerkomponente A, B) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymeren B, C) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines weiteren Polymeren C, und D) 0 bis 70 Gew.-% Zusatzstoffe D enthalten, durch Vermischen der Elastomerkomponente A mit dem thermoplastischen Polymeren B sowie, sofern vorhanden, dem weiteren Polymeren C und, sofern vorhanden, den Zusatzstoffen D in einer Schneckenmaschine unter mechanischer Entwässerung der Elastomerkomponente A, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A, B, C und D einem Extruder mit mindestens zwei gleichsinnig oder gegensinnig rotierenden Schnecken mit einem Schneckendurchmesser  $D_{\text{Schnecke}}$  zuführt, wobei der Extruder in Förderrichtung (stromabwärts) im wesentlichen aus mindestens einem Dosierabschnitt, in den mittels einer Dosiereinrichtung die Elastomerkomponente A dem Extruder zugeführt wird, mindestens einem der Entwässerung der Elastomerkomponente A dienenden Abquetschabschnitt, der mindestens ein Staulement, sowie jeweils mindestens eine zugehörige Entwässerungsöffnung, die sich in einem Abstand von mindestens einem Schneckendurchmesser  $D_{\text{Schnecke}}$  vor dem (ersten) Staulement stromaufwärts befindet, enthält, mindestens einem Zufuhrabschnitt, in dem das thermoplastische Polymere B als Schmelze in den Extruder eingeführt wird, mindestens einem mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehenen Plastifizierungsabschnitt, mindestens einem mit mindestens einer Entgasungsöffnung versehenen Entgasungsabschnitt, in dem das restliche Wasser als Dampf entfernt wird, und einer Austragszone aufgebaut ist, daß das aus den Entwässerungsöffnungen austretende Wasser teilweise oder vollständig in flüssiger Phase vorliegt, und daß die Komponenten C und/oder D gemeinsam oder getrennt voneinander entweder mit der Komponente A und/oder B zusammen oder getrennt von A und B einem oder mehreren der genannten Extruderabschnitte zugeführt werden.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      | ML | Mali  | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | MN | Mongolei  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MR | Mauretanien                                     | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MW | Malawi  | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MX | Mexiko  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | NE | Niger   | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NO | Norwegen  | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen   |    |                                |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |
| EE | Estland                      |    |                                   |    |   |    |                                |

## Verfahren zur Herstellung von Thermoplasten

### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Thermoplasten oder schlagzäh modifizierte Thermoplaste enthaltende Polymerblends, wobei die Thermoplasten bzw. die Polymerblends

10

A) 5 bis 95 Gew.-% mindestens einer wasserfeuchten, bis zu 60 Gew.-% Restwasser enthaltenden Elastomerkomponente A,

15

B) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymeren B,

C) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines weiteren Polymeren C, und

D) 0 bis 70 Gew.-% Zusatzstoffe D

20

enthalten,

durch Vermischen der Elastomerkomponente A mit dem thermoplastischen Polymeren B sowie, sofern vorhanden, den weiteren Polymeren C und, sofern vorhanden, den Zusatzstoffen D in einer Schneckenmaschine unter mechanischer Entwässerung der Elastomerkomponente A.

Außerdem betrifft die Erfindung nach dem Verfahren hergestellte Formmassen und die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern. Schließlich betrifft die Erfindung einen Extruder zur Herstellung der Thermoplasten.

Als Elastomerkomponenten für die Schlagzähmodifizierung von thermoplastischen oder anderen Kunststoffen werden häufig partikelförmige Kautschuke verwendet, die gepfropft oder ungepfropft sein können. Solche Kautschuke werden üblicherweise in wäßrigen Systemen hergestellt, beispielsweise durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation. Die bei der Suspensionspolymerisation entstandenen bzw. bei der Emulsionspolymerisation (beispielsweise durch Zugabe eines koagulierenden Fällmittels) ausgefällten Partikel werden in der Regel mit Wasser gewaschen und durch ein geeignetes Entwässerungsverfahren wie Sieben, Auspressen, Filtrieren, Dekantieren, Sedimentieren, Zentrifugieren oder eine teilweise thermische Trocknung, z.B. mittels eines Stromtrockners entwässert. Auch eine partielle Entwässerung

durch Sprühtrocknung ist möglich. Man erhält in jedem Falle teilentwässerte Produkte.

Häufig verwendete Pfropfkautschuke sind beispielsweise mit einem  
5 Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN) gepfropftes Polybutadien und mit einem solchen Copolymeren gepfropftes Poly-n-butylacrylat, oder aus mehreren Pfropfstufen aufgebaute Kautschuke auf Basis von Butadien, Styrol, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat und/oder Acrylnitril.

- 10 Der Restwassergehalt des nach der Teilentwässerung erhaltenen Kautschuks beträgt bis zu 60 Gew.-% und wird üblicherweise durch energieaufwendiges Trocknen entfernt. Der als Pulver anfallende, getrocknete Kautschuk wird schließlich in den als Pulver oder  
15 Granulat vorliegenden Thermoplasten unter Aufschmelzen einge- arbeitet, wobei das Endprodukt entsteht. Auch sind Verfahren bekannt, in denen Kautschuk- und Matrixpolymere gemeinsam gefällt und getrocknet werden. Das Kautschukpulver neigt während des Trocknens und der Einarbeitung in den Thermoplasten wegen des  
20 Feinstaubanteils zur Selbstentzündung.

Nach einem in DE-A-20 37 784 beschriebenen Vorschlag kann man teilentwässerten Pfropfkautschuk unter Überdruck in eine SAN-Schmelze einmischen und unter Verdampfen des Wassers einen diesen  
25 Pfropfkautschuk enthaltenden Thermoplasten erhalten. Dieses Verfahren erfordert einen relativ hohen Aufwand an elektrischer Energie.

- Die EP-A 534 235 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von schlag-  
30 zäh modifizierten Thermoplasten durch Einarbeitung von mechanisch teilweise entwässertem Kautschuk in einen Thermoplasten oberhalb des Erweichungspunktes des Thermoplasten, wobei die Einarbeitung in einem Hauptextruder geschieht und die Teilentwässerung des Kautschuks in einem seitlich am Hauptextruder angebrachten sog.  
35 Seitenextruder vorgenommen wird. Das im Kautschuk verbliebene Restwasser wird während der Einarbeitung durch vor und nach der Einmischstelle befindliche Entgasungsöffnungen als Dampf entfernt. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Notwendigkeit, zur Herstellung des schlagzähen Thermoplasten zwei Extruder betreiben  
40 zu müssen.

Das DE-Gebrauchsmuster DE-U 94 21 779 offenbart einen Extruder zum Aufbereiten von feuchtem Material, bei dem gewaschene Kunst-  
stoffabfälle mittels einer Stopfvorrichtung (Stopfschnecke) in  
45 den Extruder gepresst werden. Das den Kunststoffschneitzeln anhaftende Wasser wird durch eine Öffnung im Extruder, welche mit

einer Schnecke zum Zurückhalten des Kunststoffes versehen ist, entfernt.

Die US-Patentschrift 5 151 026 beschreibt einen Extruder, in dem  
5 zerkleinerte und gewaschene Kunststoffabfälle, deren Wasseranteil  
bis zu 50 Gew.-% beträgt, entwässert werden. Zu diesem Zweck  
befinden sich in der Extruderschnecke, die ansonsten wie üblich  
ein Rechtsgewinde aufweist, kurze Abschnitte mit einem Links-  
gewinde. Im Bereich der Linksgewinde-Abschnitte oder unmittelbar  
10 vor den Linksgewinden befindet sich eine Entwässerungsöffnung.  
Der Extruderinhalt steht in diesem Bereich unter hohem Druck  
(Druckmaximum) bedingt durch die stauende Wirkung der Links-  
gewinde, weshalb die Entwässerungsöffnung mit einem Extruder  
verschlossen werden muß, der ein Austreten des Polymeren  
15 verhindert. Diese technisch aufwendige Abdichtung ist nach-  
teilig. Die aus dieser US-Schrift hervorgegangene Teilanmeldung  
US 5 232 649 beschreibt das entsprechende Verfahren.

In der EP-A 233 371 ist ein Verfahren zur Herstellung eines  
20 Thermoplastharzes offenbart, bei dem der Latex eines Ppropf-  
kautschuks, ein wasserlösliches Fällmittel und ein organisches  
Lösungsmittel zu einer zweiphasigen Mischung vermischt werden,  
und die wäßrige Phase abgetrennt wird. Die organische Phase wird  
in einem Extruder entgast, mit der eindosierte Schmelze eines  
25 Styrol-Acrylnitril-Copolymeren vermischt, nochmals entgast und  
das Produkt ausgetragen. Nachteilig an diesen aufwendigen Ver-  
fahren ist, daß große Mengen Wasser zunächst eingesetzt und dann  
wieder entfernt werden müssen, daß teure und schnell verdampfende  
organische Lösungsmittel gehandhabt werden müssen und daß bei  
30 einer Entgasung vor der Zugabe der SAN-Schmelze vermehrt Ppropf-  
kautschukpartikel mit dem ausströmenden Gas mitgerissen werden.

In der Schrift JP 01 123 853 ist ein Verfahren offenbart, bei dem  
der Latex eines Ppropfkautschuks, ein wasserlösliches Fällmittel  
35 und eine organische Chemikalie auf einen Knetter vermischt werden,  
wobei der Latex koaguliert wird. Der koagulierte Latex wird im  
Knetter abgetrennt und in einem Extruder weiter entwässert und  
entgast. Das Verfahren hat die Nachteile, daß große Flüssigkeits-  
mengen gehandhabt werden müssen, wodurch der Durchsatz (Produkt-  
40 menge pro Zeiteinheit) nur gering ist, daß die Latexkoagulation  
ein Teil des Verfahrens ist und in einem technisch aufwendigen  
Knetter (statt z.B. in einem einfachen gerührten Behälter) er-  
folgt, und daß die Fällmittel-Lösung im Knetter Korrosion ver-  
ursachen kann.

45

- Die Schrift JP 22 86 208 lehrt einen Zweischnuckenextruder für die Entwässerung thermoplastischer Formmassen, dessen Rechtsgewinde-Schnecken jeweils zwei Linksgewinde-Abschnitte aufweisen. Das Wasser tritt flüssig durch sog. Seihergehäuse - siebartige Einsätze im Extrudergehäuse - und als Dampf durch Entgasungsöffnungen aus. Die Seihergehäuse neigen allerdings zu Verstopfungen durch austretendes Polymermaterial, wie es beispielsweise in der DE 15 79 106 für die Entwässerung von Synthesekautschuk beschrieben ist. Dadurch ist die Herstellung der Formmassen anfällig für Störungen. Um Seihergehäuse, die mit austretendem Polymermaterial verstopft sind, zu reinigen, muß der Extruder abgeschaltet werden, wonach die Seihergehäuse demontiert, gereinigt und wieder montiert werden müssen. Durch diese Standzeiten sind Verfahren mit Seihergehäusen unökonomisch (kurze Betriebszeiten).
- 15 Die Schrift JP-A 1/202 406 beschreibt ebenfalls ein Verfahren, in dem feuchte kautschukartige Polymere auf einem Extruder in einem mit Seihergehäusen versehenen Bereich zunächst teilweise entwässert werden und dann das restliche Wasser in einer atmosphärischen und drei sich daran anschließenden Vakuum-Entgasungszonen entfernt wird. Dieses Verfahren beinhaltet neben den nachteiligen, anfälligen Seihergehäusen noch einen aufwendigen Vakuum-Entgasungsbereich.
- 20 Die Schrift JP-A 57 16 7303 lehrt ein Verfahren, bei dem Polymerpartikel aus ihrer wäßrigen Suspension ("Slurry") durch Filtration abgetrennt und in einem Extruder weiter entwässert werden, wobei das Wasser durch Seihergehäuse austritt. Danach wird der Extruderinhalt aufgeheizt, unter Druck aufgeschmolzen, zweifach entgast, mit Additiven vermischt und ausgetragen. Hauptnachteil dieses Verfahrens ist die Verwendung der leicht verstopfenden Seihergehäuse im Extruder, woraus kurze Betriebszeiten resultieren.
- 30 In der Schrift JP 4008 754 ist ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Harzes beschrieben, bei dem der Latex eines Dien-Pfropfkautschuks auf einem Zweischnucken-Extruder entwässert wird, wobei das Wasser durch Seihergehäuse austritt. Danach wird der Extruderinhalt entgast und aufgeschmolzen, wonach eine Schmelze eines Vinylpolymerisates dem Extruder zugeführt wird. Auch dieses Verfahren erfordert die Verwendung der problematischen Seihergehäuse.
- 40

Die US-Patentschrift 4 802 769 beschreibt einen Extruder, in dem eine Slurry eines Kautschuk-Polymeren, sowie ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer zu einem Thermoplasten verarbeitet werden. Dabei tritt das Wasser durch Seihergehäuse flüssig und durch eine drei-

stufige Entgasung als Dampf aus. Als Nachteile sind - neben den verstopfenden Seihergehäusen - zu nennen, daß der mit Seihergehäusen versehene Extruderteil beheizt ist, und daß im Entgasungsteil ein mehrfacher Druckaufbau durch Staulemente erfolgt, wodurch das Polymermaterial thermisch und mechanisch stark beansprucht wird.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, welches die geschilderten Nachteile nicht aufweist.

10 Insbesondere sollte ein Verfahren geschaffen werden, das die Herstellung eines schlagzähen Thermoplasten aus mindestens einer wasserfeuchten Elastomerkomponente und einem oder mehreren thermoplastischen, spröden Polymeren auf technisch einfache Weise, möglichst in einem Verfahrensschritt, ermöglicht.

15 Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung eines Verfahrens, mit dem sich durch Abmischen des Thermoplasten mit weiteren Polymeren in einem Verfahrensschritt Polymerblends herstellen lassen. Insbesondere sollte ein Verfahren bereit-

20 gestellt werden, daß aufgrund seiner Flexibilität das Abmischen sowohl verschiedenster Polymerer miteinander, als auch das Abmischen unterschiedlichster Mengenverhältnisse thermoplastisches Polymer/Elastomerkomponente (ergebend sehr kautschukarme bis sehr kautschukreiche schlagzähe Thermoplasten) ermöglicht

25 und zugleich betriebssicher ist.

Ferner sollte es das Verfahren ermöglichen, ohne zusätzliche Verfahrensschritte den Thermoplasten bzw. den Polymerblend mit üblichen Zusatzstoffen (etwa Stabilisatoren, Farbstoffe, Füll-

30 stoffe, etc.) abzumischen, wobei die Zusatzstoffe auch in Form sogenannter Masterbatches zugefügt werden können.

Weiterhin soll das Verfahren das Polymermaterial thermisch und mechanisch möglichst gering beanspruchen.

35 Schließlich soll das Verfahren eine hohen Durchsatz aufweisen und eine längere Betriebszeit ohne Störungen gewährleisten. Insbesondere soll gewährleistet sein, daß das Restwasser auch über eine längere Betriebszeit des Verfahrens störungsfrei entfernt

40 werden kann.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden, wobei man die Komponenten A, B, C und D einem Extruder mit mindestens zwei gleichsinnig oder gegensinnig rotierenden Schnecken eines

45 Schneckendurchmessers  $D_{\text{Schnecke}}$  zuführt, wobei der Extruder in Förderrichtung (stromabwärts) im wesentlichen aus

- mindestens einem Dosierabschnitt, in den mittels einer Dosiereinrichtung Elastomerkomponente A dem Extruder zugeführt wird,
- 5 - mindestens einem der Entwässerung der Elastomerkomponente A dienenden Abquetschabschnitt, der mindestens ein Staulement, sowie jeweils mindestens eine zugehörige Entwässerungs-  
10 öffnung, die sich in einem Abstand von mindestens einem Schneckendurchmesser  $D_{\text{Schnecke}}$  vor dem (ersten) Staulement stromaufwärts befindet, enthält,
- mindestens einem Zufuhrabschnitt, in dem das thermoplastische Polymere B als Schmelze in den Extruder eingeführt wird,
- 15 - mindestens einem mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehenen Plastifizierungsabschnitt,
- mindestens einem mit mindestens einer Entgasungsöffnung versehenen Entgasungsabschnitt, in dem das restliche Wasser  
20 als Dampf entfernt wird, und
- einer Austragszone

aufgebaut ist,

25

wobei das aus den Entwässerungsöffnungen austretende Wasser teilweise oder vollständig in flüssiger Phase vorliegt, und

- wobei die Komponenten C und/oder D gemeinsam oder getrennt von-
- 30 einander entweder mit der Komponente A und/oder B zusammen oder getrennt von A und B einem oder mehreren der genannten Extruderabschnitte zugeführt werden.

Außerdem wurden die nach den Verfahren hergestellten thermo-  
35 plastischen Formmassen sowie die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern gefunden. Schließlich wurde ein Extruder zur Herstellung der Thermo-  
plasten gefunden.

- 40 Nachfolgend seien das Verfahrensprinzip und die bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens beschrieben, wobei die als Abschnitte bzw. Zonen bezeichneten Bestandteile des Extruders nicht notwendigerweise identisch sind mit den einzelnen Bau-  
teilen wie Gehäuseteilen, Schneckensegmenten, aus denen der  
45 Extruder montiert ist. Ein Abschnitt bzw. eine Zone besteht in der Regel aus mehreren Bauteilen. Die bei den Abschnitten bzw.



Zonen genannten Ziffern beziehen sich auf Fig. 1, welche eine der möglichen Ausführungsformen des Extruders schematisch darstellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Extruder ein Zwei-  
5 schneckenextruder. Jedoch kann auch ein Extruder mit 3 oder mehr Schnecken, oder auch ein Extruder mit einer Hauptschnecke großen Durchmessers und darum herum angeordneten kleinen Schnecken (Planeten-Anordnung) verwendet werden.

10 Weiterhin rotieren die Schnecken des Extruders bevorzugt gleichsinnig. Jedoch ist auch die gegensinnige Rotation möglich. Besonders bevorzugt wird ein Zweischneckenextruder mit gleichsinnig rotierenden Schnecken eingesetzt.

15 Die wasserfeuchte, bis zu 60 Gew.-% Restwasser enthaltende Elastomerkomponente A ist in der Regel ein feuchter Feststoff. Es handelt sich beispielsweise um einen Pfropfkautschuk, der durch Emulsionspolymerisation gewonnen, ausgefällt und auf bis zu 60 Gew.-% Restwassergehalt teilentwässert wurde, wobei die

20 Teilentwässerung z.B. durch Filtrieren, Sedimentieren, Auspressen, Dekantieren, Zentrifugieren oder thermische Trocknung erfolgen kann. Die restwasserhaltige Elastomerkomponente A wird dem Dosierabschnitt 2 des Extruders zugeführt. Der Dosierabschnitt besteht üblicherweise aus einer automatisch arbeitenden

25 Dosiereinrichtung, und der eigentlichen Dosieröffnung (oder auch mehreren Dosieröffnungen). Die Dosiereinrichtung ist beispielsweise als Förderschnecke ausgebildet, die das Fördergut in die Dosieröffnung fördert oder drückt. Ebenso ist denkbar, daß die Komponente A durch geeignete gravimetrische oder volumetrische

30 Dosiereinrichtungen dosiert und im freien Fall in die Einzugsöffnung des Extruders dosiert wird. Mittels einer geeigneten Schneckenengeometrie im Dosierabschnitt wird erreicht, daß die Komponente A eingezogen und entlüftet wird.

35 Im Falle mehrerer Elastomerkomponenten A können diese gemeinsam oder getrennt voneinander in die gleiche Dosieröffnung oder in verschiedene Dosieröffnungen des Dosierabschnittes 2 dosiert werden.

40 In einer möglichen Ausführungsform befindet sich ein Entlüftungsabschnitt 1 stromaufwärts entgegen der Förderrichtung des Extruders. Er weist typischerweise eine oder mehrere Entlüftungsöffnungen auf, durch die in der Elastomerkomponente eingeschlossene Luft entweichen kann.

45

In einer weiteren Ausführungsform wird in die Entlüftungsöffnung oder in eine oder mehrere weitere, am Entlüftungsabschnitt angeordnete Öffnungen, die Komponente C und/oder die Komponente D, bzw. Anteile der insgesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D, eindosiert. Werden beide Komponenten C und D zugeführt, so kann dies gemeinsam durch eine Öffnung oder durch verschiedene Öffnungen (je eine für C bzw. D) geschehen.

- In einer anderen, bevorzugten Ausführungsform wird in die Dosier-  
10 öffnung des Dosierabschnittes oder in eine oder mehrere weitere, am Dosierabschnitt angeordnete Öffnungen, die Komponente C und/oder die Komponente D, bzw. Anteile der insgesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D, eindosiert. Dies kann auch in einem weiteren Dosierabschnitt 2' erfolgen, der dem ersten  
15 Dosierabschnitt 2 nachfolgt und für den im wesentlichen die zum Abschnitt 2 gemachten Ausführungen gelten.

- Die Komponenten C und D können in den Dosierabschnitten getrennt von A oder zusammen mit A in einer der folgenden Kombinationen  
20 dem Extruder zugeführt werden: A+C/D, A/C+D, A+C/D, A+D/C, A/C/D (wobei / "getrennt von" mittels je einer separaten Öffnung und + "zusammen mit" durch eine gemeinsame Öffnung bedeutet).

- Die Dosiereinrichtung für die Komponenten C und/oder D kann in  
25 beiden genannten Ausführungsformen je nach Aggregatzustand von C und D beispielsweise eine Förderschnecke wie bei der Dosierung der Elastomerkomponente A, eine Pumpe oder auch ein Extruder sein.

- 30 Im Bereich der Dosierabschnitte und - sofern vorhanden - im Entlüftungsabschnitt sind die Extruderschnecken in der Regel als übliche Förderschnecken ausgebildet. Übliche Förderschnecken im Sinne dieser Anmeldung sind beispielsweise Elemente mit "Erdmenger"-Profil (vollständig selbstreinigend), Schubkantenelemente, Elemente mit Trapezprofil und Elemente mit Rechteckprofil, Schneckenelemente mit Fördergewinden großer Steigung (Steigung größer ein Schneckendurchmesser) in Förderrichtung (sog. RGS-Elemente), oder Kombinationen dieser Elemente, wobei die Schnecken auch abweichend von der Gangzahl des Abquetschteils  
40 mit geringerer oder höherer Gangzahl ausgestattet sein können. Hier können auch zwei- und eingängige Schneckenelemente gemeinsam zur Anwendung kommen. Die Schneckenelemente der Förderschnecke können in den genannten Abschnitten gleich oder verschieden sein, sie können ferner gleiche oder unterschiedliche Steigungen auf-  
45 weisen

Die wasserfeuchte Elastomerkomponente wird stromabwärts in den ersten Abquetschabschnitt gefördert.

Im ersten Abquetschabschnitt 3 wird ein Teil des in der  
5 Elastomerkomponente enthaltenen Restwassers mechanisch entfernt  
("Abquetschen"). Das Material wird gegen ein als Hindernis wirkendes Stau-  
element gefördert, welches sich in der Regel am Ende des Abquetschabschnitts befindet. Dadurch wird ein Druck aufgebaut, der das Wasser aus der Elastomerkomponente auspreßt. Man  
10 kann den Druck je nach dem rheologischen Verhalten des Kautschuks durch unterschiedliche Anordnung von Schnecken-, Knetelementen oder anderen Stau-  
elementen aufbauen. Grundsätzlich sind alle handelsüblichen, dem Druckaufbau dienenden Vorrichtungselemente geeignet.

15

Beispielsweise seien als mögliche Stau-  
elemente

- überschobene, fördernde Schneckenelemente
- Schneckenelemente mit Steigung entgegen der Förderrichtung,  
20 wozu auch Schneckenelemente mit Fördergewinden großer Steigung (Steigung größer ein Schneckendurchmesser) entgegen der Förderrichtung (sog. LGS-Elemente) zählen
- Knetblöcke mit nichtfördernden Knetscheiben in unterschiedlicher Breite
- 25 - Knetblöcke mit rückfördernder Steigung
- Knetblöcke mit fördernder Steigung
- Zylinderscheiben, Exzentrerscheiben und daraus konfigurierte Blöcke
- Zahnmischelemente (sog. ZME) verschiedenster Bauart
- 30 - neutrale Stauscheiben ("Drosselscheiben")
- mechanisch verstellbare Drosseln (Schiebegehäuse, Radialdrosseln, Zentralsdrosseln)

genannt.

35

Es können auch zwei oder mehrere der Stau-  
elemente miteinander kombiniert werden. Gleichfalls kann die Stauwirkung der Stauzone durch die Länge und die Intensität der einzelnen Stau-  
elemente dem jeweiligen Elastomeren angepaßt werden.

40

Im Abquetschabschnitt sind die Schneckenelemente, die sich vor der Stauzone (vor dem ersten Stau-  
element) befinden, in der Regel als übliche Förderschnecken ausgebildet. In einer Ausführungsform werden hier Förderschnecken verwendet, deren Steigungswinkel in  
45 Richtung auf die Stauzone flacher wird. Diese Ausgestaltung bewirkt einen vergleichsweise langsamen Druckaufbau - man spricht

von einer Kompressionszone -, wie er zur Entwässerung bestimmter Elastomerkomponenten vorteilhaft sein kann.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform erfolgt der Druck-  
5 aufbau ohne vorherige Kompressionszone (d.h. die Förderschnecke im Abquetschabschnitt hat in der Regel eine konstante Steigung), also unmittelbar vor bzw. in der Stauzone.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden im Abquetsch-  
10 abschnitt zwischen der Entwässerungsöffnung und dem ersten Stau-  
element Durchmischungselemente und/oder Knetelemente, wie sie weiter unten für den Plastifizierungsabschnitt 5 beispielhaft genannt werden, eingesetzt. Diese Ausführungsform kann insbesondere für bestimmte Konsistenzen und Morphologien der Elastomer-  
15 komponente vorteilhaft sein.

Im ersten Abquetschabschnitt sind bevorzugt sämtliche konstruktiven Merkmale und alle Betriebsparameter des Extruders derart aufeinander abgestimmt, daß bei der gewählten Schneckendrehzahl  
20 das Elastomermaterial zwar gefördert und komprimiert, jedoch nicht oder lediglich in untergeordnetem Maße plastifiziert oder angeschmolzen und nicht aufgeschmolzen wird.

Bevorzugt enthält der Abquetschabschnitt 3 des Extruders zum  
25 Druckaufbau Schneckenelemente mit einer Steigung entgegen der Förderrichtung und/oder entsprechende Knetblöcke.

Das im ersten Abquetschabschnitt aus dem Elastomermaterial ausgepreßte Wasser verläßt den Extruder in flüssiger Phase und nicht  
30 als Dampf. In einer weniger bevorzugten Ausführungsform treten bis zu 20 Gew.-% des in diesem Abschnitt entfernten Wassers als Dampf aus.

Der Abquetschabschnitt ist mit einer oder mehreren Entwässerungs-  
35 öffnungen versehen. Die Entwässerungsöffnungen befinden sich bevorzugt an der Oberseite des Extruders, jedoch sind auch seitliche oder nach unten weisende Anordnungen möglich. Weiterhin sind die Entwässerungsöffnungen bevorzugt mit einer Vorrichtung versehen, die das Austreten des geförderten Elastomeren A verhindern. Besonders bevorzugt werden dazu sog. Rückhalteschnecken  
40 verwendet.

Die Entwässerungsöffnungen sind in an sich bekannter Weise ausgestaltet und entsprechen in ihrer Geometrie weitgehend den  
45 bekannten Entgasungsöffnungen, wie sie zum Entfernen gasförmiger Stoffe aus einem Extruder verwendet werden. Es werden Entwässerungsöffnungen verwendet, deren Form und Dimensionierung so

- gewählt ist, daß die Öffnungen durch den Extruderinhalt nicht verstopft werden können. Besonders bevorzugt werden als Entwässerungsöffnungen Aussparungen und/oder Bohrungen im Extruderzylinder (Extrudergehäuse) verwendet. Als Entwässerungsöffnungen
- 5 sind beispielsweise kreisförmige Bohrungen oder Bohrungen in Form einer liegenden Acht (also zwei direkt nebeneinanderliegende, kreisförmige Bohrungen) geeignet, wobei die Längsachse der liegenden Acht beispielsweise rechtswinklig (quer) oder parallel (längs) zur Förderrichtung des Extruders angeordnet sein kann.
- 10 Außerdem kann die Entwässerungsöffnung mittig auf der Längsachse des Extruders positioniert sein (also symmetrisch), oder seitlich versetzt zur Extruder-Längsachse (also asymmetrisch).

- In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Entwässerungs-
- 15 Öffnungen keine Seihergehäuse oder ähnliche, schnell verstopfende Bauteile wie etwa Siebe, verwendet. Seihergehäuse sind nämlich, wie bereits beschrieben, anfällig für Verstopfungen.

- Die zu den Staulementen zugehörige Entwässerungsöffnung befindet sich erfindungsgemäß in einem Abstand von mindestens einem
- 20 Schneckendurchmesser  $D_{\text{Schnecke}}$ , bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 4  $D_{\text{Schnecke}}$ , und ganz besonders bevorzugt 1 bis 3,5  $D_{\text{Schnecke}}$ , vor dem Staulement, bzw. im Falle mehrerer Staulemente, vor dem ersten Staulement stromaufwärts. Unter "Abstand" soll dabei
- 25 die Strecke zwischen der Mitte der Entwässerungsöffnung und dem Beginn des ersten Staulementes verstanden werden.

- Durch diesen Abstand von Staulementen und Entwässerungsöffnung wird erreicht, daß die Entwässerungsöffnung nicht in dem Bereich
- 30 des Extruders liegt, in dem der Druck des gegen die Staulemente geförderten Polymeren sehr hoch ist (Druckmaximum). Daher reichen technisch einfache Vorrichtungen wie Rückhalteschnecken zum Abdichten der Öffnungen gegen austretendes Polymeres aus.

- 35 Die Temperatur des austretenden Wassers beträgt im allgemeinen 20 bis 95°C und bevorzugt 25 bis 70°C, gemessen an der Austrittsöffnung.

- Im ersten Abquetschabschnitt werden, abhängig von der Elastomer-
- 40 komponente und dem anfangs vorhandenen Restwassergehalt, üblicherweise 10 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% des anfänglich enthaltenen Restwassers entfernt.

- Zur Verbesserung der Entwässerungsleistung des ersten Abquetsch-
- 45 abschnittes kann es vorteilhaft sein, bereits im Dosierabschnitt, oder zwischen Dosierabschnitt und der ersten Entwässerungsöffnung, Staulemente und/oder Knetelemente zu verwenden. Diese

Stau- bzw. Knetelemente werden nach Art und Anzahl derart ausgewählt, daß sie die Elastomerkomponente in gewisser Weise mechanisch beanspruchen und derart in ihrer Beschaffenheit verändern, daß ihre Entwässerbarkeit verbessert wird, sie jedoch  
5 nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaß plastifizieren oder anschmelzen, jedenfalls nicht aufschmelzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Extruder in den Dosierabschnitten für die Elastomerkomponente A und in den Ab-  
10 quetschabschnitten nicht beheizt. In einer Ausführungsform wird der Extruder in diesen genannten Abschnitten gekühlt.

Die partiell entwässerte Elastomerkomponente A wird über die Stauzonen hinweggefördert und gelangt in den nächsten Extruder-  
15 abschnitt.

In einer für die Herstellung mancher schlagzäher Thermoplasten bevorzugten Ausführungsform folgt auf den soeben beschriebenen ersten Abquetschabschnitt 3 ein zweiter Abquetschabschnitt 3',  
20 der wiederum aus einem fördernden Abschnitt und einer als Hinder- nis wirksamen Stauzone besteht. Hinsichtlich dieses Abschnittes gelten im wesentlichen die gleichen Ausführungen wie zum ersten Abquetschabschnitt 3.

25 Im fakultativen zweiten Abquetschabschnitt wird die Elastomerkomponente weiter entwässert, wobei nochmals bis zu 80, bevorzugt bis zu 65 Gew.-% des anfänglich (vor der Extrusion) enthaltenen Wassers entfernt werden. Durch die von der rotierenden Extruder-  
schnecke eingebrachte mechanische Energie steigt die Temperatur  
30 der Elastomerkomponente im zweiten Abquetschabschnitt im allgemeinen auf Werte bis 250°C an.

Bevorzugt wird das Verfahren derart ausgestaltet, daß der Extruderinhalt möglichst niedrigen Temperaturen ausgesetzt ist. Bevor-  
35 zugt wird daher der Extruder derart ausgestaltet und betrieben, daß die Temperatur der Elastomerkomponente 200°C, besonders bevorzugt 180°C nicht überschreitet. Die genannten Temperaturen beziehen sich auf die Stauzonen.

40 Das im zweiten Abquetschabschnitt entfernte Wasser tritt zu 20 bis 99 Gew.-% als Flüssigkeit aus, die an 100 Gew.-% fehlende Menge als Dampf. Bevorzugt werden die Entwässerungsöffnungen jedoch so ausgestaltet, daß der Anteil des flüssig austretenden Wassers trotz der hohen Materialtemperatur 70 Gew.-% oder mehr  
45 beträgt. Hierzu werden die Geometrien der Extruderschnecken und der Rückhalteschnecken derart gestaltet, daß, beispielsweise

durch Druckaufbau im Austrittsbereich oder durch andere Maßnahmen, das Wasser überwiegend flüssig bleibt.

In der Regel liegt die Temperatur des den Extruder verlassenden  
5 Wassers bei 40 bis 130, bevorzugt bei 50 bis 99°C.

Die teilentwässerte Elastomerkomponente kann am Ende des zweiten  
Abquetschabschnittes 3' bereits in größerem Umfang angeschmolzen  
oder aufgeschmolzen sein und in Form größerer zusammenge-  
10 schmolzener Agglomerate vorliegen.

Der Extruder kann hinter dem zweiten Abquetschabschnitt 3' wei-  
tere Abquetschabschnitte enthalten, insbesondere dann, wenn der  
anfängliche Restwassergehalt der Elastomerkomponente A hoch ist.

15

Das ausgepresste Wasser verlässt den Extruder in der Regel durch  
alle angebrachten Entwässerungsöffnungen. Je nach den Eigenschaf-  
ten der Elastomerkomponente, der eindosierten Menge (Füllgrad des  
Extruders) und ihrem Restwassergehalt ist es jedoch auch möglich,  
20 daß das abgequetschte Wasser nicht an allen der verfügbaren Ent-  
wässerungsöffnungen austritt, und die anderen Entwässerungs-  
öffnungen "trocken" sind, also kein oder nahezu kein Wasser aus-  
leiten. Dies hat sich in keiner Weise als nachteilig erwiesen.

25 Das in den Abquetschabschnitten entfernte Wasser kann einschließ-  
lich etwaiger mitgeschleppter Elastomerpartikel in einer bevor-  
zugten Ausführungsform gesammelt und beispielsweise bei der Her-  
stellung der Komponenten A, B, C und/oder D verwendet werden.  
So kann das ausgepresste Wasser etwa im Herstellungsprozeß der  
30 Elastomerkomponente A, oder bei der Ausfällung des Kautschuks aus  
seinem Latex, wiederverwendet werden. Durch diese Kreisfahrweise  
des Wassers verbessert sich die Wirtschaftlichkeit und die Um-  
weltfreundlichkeit des Verfahrens, da weniger Abwasser anfällt.

35 Nach Passieren des letzten Abquetschabschnittes ist die Elasto-  
merkomponente von einem erheblichen Teil des Restwassers befreit  
(Komponente A') und gelangt in einen Zufuhrabschnitt 4, in dem  
sich eine oder mehrere Zufuhröffnungen für das thermoplastische  
Polymere B befinden. Vorteilhaft ist, daß das Polymere B in  
40 Form seiner Schmelze zugeführt wird. Enthält der Zufuhrabschnitt  
mehrere Zufuhröffnungen, so können diese z.B. hintereinander ent-  
lang einer gedachten Achse in Längsrichtung des Extruders, kreis-  
förmig entlang des Extruderumfangs oder entlang einer imaginären  
Helix um den Extruder herum angeordnet sein.

45

Die Zufuhr der Schmelze des Polymeren B kann mittels eines Extruders oder mittels Fördereinrichtungen wie Schmelzepumpen oder Dosierschnecken erfolgen.

- 5 Im beschriebenen Zufuhrabschnitt 4 können außer der Schmelze des thermoplastischen Polymeren B auch die Komponente C und/oder die Komponente D, bzw. Anteile der insgesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D, in den Extruder eingeführt werden. Dabei können diese Komponenten als Schmelze bzw. Flüssigkeit  
10 vorliegen und werden in diesem Falle in der Regel mit Dosiereinrichtungen, wie sie auch zur Zufuhr der Schmelze des Polymeren B verwendet werden, oder, falls die Komponente flüssig ist, mit einer Flüssigkeitspumpe, zudosiert. Im Falle fester Komponenten C und/oder D erfolgt die Dosierung üblicherweise wie bei  
15 Komponente A beschrieben.

- Die Komponenten C und D können getrennt von B oder zusammen mit B in einer der folgenden Kombinationen dem Extruder zugeführt werden: B+C+D, B/C+D, B+C/D, B+D/C, B/C/D (wobei / "getrennt von"  
20 mittels je einer separaten Öffnung und + "zusammen mit" durch eine gemeinsame Öffnung bedeutet).

- Ebenso kann man die Komponenten C und/oder D, bzw. Anteile der insgesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D, in  
25 nicht oder nicht vollständig aufgeschmolzender Form mittels eines zwangsfördernden Dosierorgans dem Extruder in den Abschnitt 4 oder auch in die bereits beschriebenen Abschnitte 1 und 2 zuführen. Ein solches Dosierorgan ist beispielsweise ein Extruder, insbesondere ein Zweischneckenextruder mit kämmenden,  
30 gegenläufigen Schnecken.

- Die Verwendung einer Schmelzpumpe, eines Extruders (sogenannter "Seitenextruder") oder einer Dosierpumpe als Dosiereinrichtung für die Komponenten C und/oder D ist bevorzugt.

35

- Im Bereich des Zufuhrabschnittes 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B sowie gegebenenfalls die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, kann die Schnecke beispielsweise als Förderschnecke ausgebildet sein, welche die Mischung  
40 aus Elastomerkomponente A und der Schmelze des Thermoplasten B sowie gegebenenfalls den Bestandteilen C und/oder D nur in geringem Ausmaß zu homogenisieren vermag. Zur Ausgestaltung der Förderschnecke gilt das für den Dosierabschnitt Gesagte.

- 45 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Extruder zusätzlich zum Abschnitt 4, der sich zwischen dem (letzten) Abquetschabschnitt und dem (ersten) Plastifizierungsabschnitt 5 (siehe



nachfolgend) befindet, an anderer Stelle weitere Abschnitte 4', 4'', etc. auf, in dem ebenfalls eine Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird. Insbesondere befinden sich diese weiteren Zufuhrabschnitte 4', 4'', etc. stromabwärts im Bereich hinter dem Zufuhrabschnitt 4 und vor dem Ende des Extruders.

Die Zufuhr der Schmelze von B über mehrere Zufuhrabschnitte 4, 4', 4'', etc. kann insbesondere dann vorteilhaft sein, wenn  
10 spezielle Produktzusammensetzungen gewünscht sind. In einer bevorzugten Ausführungsform befinden sich weitere Zufuhrabschnitte 4', 4'' etc. für die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B stromabwärts zwischen Plastifizierungs- und Entgasungsabschnitt, zwischen zwei Entgasungsabschnitten, zwischen dem letzten Ent-  
15 gasungsabschnitt und der Austragszone, oder in der Austragszone. Von diesen Ausführungsformen sind die beiden letztgenannten bevorzugt.

Falls die Schmelze von B über mehrere Zufuhrabschnitte 4, 4', 4''  
20 etc. dem Extruder zugeführt wird, kann die Verteilung der Gesamtmenge von B auf die verschiedenen Abschnitte 4, 4', 4'' etc. in weiten Grenzen variieren. Im Falle zweier Zufuhrabschnitte 4 und 4' kann das Massenverhältnis [Schmelze von B in Abschnitt 4 / Schmelze von B in Abschnitt 4'] zwischen 9,5 : 0,5 und 0,5 : 9,5  
25 liegen, bevorzugt zwischen 9 : 1 und 1 : 9, besonders bevorzugt zwischen 8,5 : 1,5 und 1,5 : 8,5. Indem die Gesamtmenge von B auf die einzelnen Abschnitte 4, 4', 4'' etc. verteilt wird, können die Eigenschaften des Verfahrensproduktes in gewissem Umfang beeinflusst werden.

30 An den die Thermoplastschmelze B sowie gegebenenfalls die Bestandteile C und/oder D zuführenden Abschnitt schließt sich ein Plastifizierungsabschnitt 5 an, der mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehen ist.

35 Die Durchmischungs- und/oder Knetelemente homogenisieren die Polymerenmischung unter gleichzeitigem Aufschmelzen der entwässerten Elastomerkomponente A' sowie ggf. der Komponenten C und/oder D.

40 Als Durchmischungs- und Knetelemente kommen die dem Fachmann geläufigen Bauteile in Betracht, beispielsweise

- Schneckenelemente mit geringer Steigung in Förderrichtung,
- 45 - Knetblöcke mit schmalen oder breiten, fördernden oder nicht-fördernden Knetscheiben,

- Schneckenelemente mit einer Steigung entgegen der Förder-  
richtung,
- Zylinderscheiben, Exzentrerscheiben und Blöcke, welche diese  
Scheiben enthalten,
- 5 - Zahnmischelemente (ZME) oder
- Schmelzmischelemente (SME)

oder eine Kombination solcher Elemente. Es können auch die  
für die Staulemente beispielhaft genannten Schneckenelemente  
10 verwendet werden, da im allgemeinen jedes Staulement auch durch-  
mischend wirkt. Bevorzugt werden zur Plastifizierung als Durch-  
mischungs- und Knetelemente verschiedene Kombinationen von Knet-  
blöcken eingesetzt. Auch Drosselscheiben können vorteilhaft  
verwendet werden. Alle genannten Elemente können als Normalaus-  
15 führung entsprechend dem Durchmesser des Extrudergehäuses, oder  
auch als spezielle Ausführung mit verringertem Durchmesser,  
Anwendung finden.

Weiterhin können alle genannten Elemente auch in anderer Weise,  
20 z.B. zur Erzielung einer schonenden Verarbeitung des Extruder-  
inhalts oder einer intensiveren Durchmischung, modifiziert sein.  
Beispielsweise können Fördergewinde und/oder Knetblöcke mit  
durchbrochenen und/oder durchmesserreduzierten Kämme versehen  
sein.

25 Die Auswahl der Schneckenelemente im Plastifizierungsabschnitt  
hinsichtlich ihrer Art, Anzahl und Dimensionierung richtet sich  
nach den Komponenten der Polymermischung, insbesondere nach der  
Viskosität und Erweichungstemperatur sowie der Mischbarkeit der  
30 Komponenten.

Der Extruder kann nach dem beschriebenen Plastifizierungsab-  
schnitt einen oder mehrere weitere Plastifizierungsabschnitte 5'  
enthalten, beispielsweise wenn die Homogenisierung und das Auf-  
35 schmelzen der Mischung im ersten Plastifizierungsabschnitt nicht  
vollständig war. Für den bzw. die weiteren Plastifizierungs-  
abschnitte gelten die Ausführungen zum ersten Plastifizierungs-  
abschnitt entsprechend.

40 Es ist möglich, mindestens einem der Plastifizierungsabschnitte  
die Komponente C und/oder die Komponente D, bzw. Anteile der  
insgesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D, zuzu-  
führen, wobei diese Zufuhr der Komponenten getrennt voneinander  
durch verschiedene Öffnungen oder zusammen durch eine gemeinsame  
45 Öffnung erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Schmelze der thermoplastischen Polymeren B sowie gegebenenfalls die Komponenten C und/oder D dem Extruder am Anfang des Plastifizierungsabschnittes zugeführt. Bei dieser Ausführungsform fällt demnach der Zufuhrabschnitt 4 für die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B mit dem Anfang des Plastifizierungsabschnittes 5 zusammen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird die Schmelze der thermoplastischen Polymeren B sowie gegebenenfalls die Komponenten C und/oder D dem Extruder an einer oder mehreren Stellen des Plastifizierungsabschnittes zugeführt. Auch bei dieser Ausführungsform fällt demnach der Zufuhrabschnitt 4 mit dem Plastifizierungsabschnitt 5 zusammen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform des Extruders befindet sich ein oder mehrere weitere Plastifizierungsabschnitte vor dem Zufuhrabschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren zugeführt wird, also hinter dem letzten Abquetschabschnitt. In diesem Plastifizierungsabschnitt 5 wird die weitestgehend entwässerte Elastomerkomponente A', beispielsweise das Kautschukpulver, zunächst allein homogenisiert und plastifiziert. Die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B sowie gegebenenfalls die Komponenten C und/oder D werden demnach bei dieser Ausführungsform in eine viskose "Schmelze" der Elastomerkomponente A' eingebracht. In diesem Fall dient der der Zumischung von Schmelze B sowie C und/oder D (Abschnitt 4) nachfolgende Plastifizierungsabschnitt 5 lediglich der Homogenisierung des Gemisches der bereits im plastischen Zustand vorliegenden Komponenten.

Welche der beschriebenen Varianten der Zufuhr von Schmelze B, und fakultativ den Komponenten C und/oder D, nämlich

- in einen fördernden Abschnitt vor dem Plastifizierungsabschnitt,
- am Anfang des Plastifizierungsabschnittes,
- an einer oder mehreren Stellen im Plastifizierungsabschnitt,
- in einen fördernden Abschnitt zwischen zwei Plastifizierungsabschnitten,

gewählt wird, hängt von den Mengenverhältnissen sowie den physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu vermischenden Komponenten A, B, C und D ab. Nur beispielhaft seien die Viskositäten der Schmelzen von Elastomerkomponente A' und thermoplastischem Polymeren B sowie (falls in diesem Teil des Extruders zudosiert) der Komponenten C und/oder D, die Erweichungstemperaturen der Komponenten, ihre thermische Belastbarkeit bzw.

Zersetzungsneigung bei höheren Temperaturen, die Verträglichkeit im Sinne einer Mischbarkeit bzw. Benetzbarkeit der Komponenten, der Restwassergehalt der Polymermischung aus Elastomerkomponente A' und thermoplastischem Polymeren B und gegebenenfalls den Bestandteilen C und D, und, im Falle von partikelförmigen Bestandteilen, deren Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung genannt.

- Dem letzten Plastifizierungsabschnitt folgen ein oder mehrere
- 10 Entgasungsabschnitte 6 bzw. 6', die jeweils mit einer oder mehreren Entgasungsöffnungen versehen sind. In den Entgasungsabschnitten wird das verbliebene Restwasser, welches in den Abquetschabschnitten noch nicht mechanisch entfernt wurde, teilweise oder vollständig entfernt. Wegen der üblicherweise über
- 15 100°C liegenden Temperaturen der Polymerschmelze tritt das Wasser zumeist vollständig als Dampf aus. Die zur Verdampfung des Wassers notwendige Energie wurde in der Regel bereits in den Plastifizierungsabschnitten eingebracht. Jedoch ist es auch möglich, die Energie in üblicher Weise durch Beheizung des Extruder-
- 20 gehäuses zuzuführen.

- Die Entgasungsöffnungen befinden sich bevorzugt an der Oberseite des Extruders. Jedoch sind auch andere Anordnungen möglich, siehe hierzu die Ausführungen zur Position der Zufuhröffnungen für die
- 25 Schmelze des thermoplastischen Polymeren B, die sinngemäß auch für die Entgasungsöffnungen gelten. Ebenso bevorzugt können die Entgasungsöffnungen seitlich (einseitig oder beidseitig) angeordnet sein. Besonders bevorzugt ist dabei eine seitliche Anordnung derart, daß alle Flächen der Entgasungsöffnung nach Abwärts gerichtet sind, so daß ausgetragene Polymerbestandteile und kondensierter Wasserdampf nicht wieder in den Extruder zurücklaufen können. Sofern die Eigenschaften des Extruderinhalts es zulassen, können sich die Entgasungsöffnungen auch an der Extruderunter-
- 30 seite befinden. Bevorzugt sind die Entgasungsöffnungen mit einem
- 35 Stützen versehen.

- Die Entgasungsöffnungen können unter Normaldruck, unter Vakuum oder unter Überdruck betrieben werden, wobei alle Entgasungsöffnungen gleichen oder unterschiedlichen Druck aufweisen können.
- 40 Im Falle eines Vakuums beträgt der Absolutdruck üblicherweise 100 bis 500 mbar; bei einer Entgasung unter Überdruck wird in der Regel bis zu 20 bar Absolutdruck eingestellt. Bevorzugt ist es jedoch, die Entgasungsabschnitte unter Normaldruck zu betreiben.

- 45 Die Anzahl der Entgasungsabschnitte sowie die Zahl, Anordnung und Dimensionierung der Entgasungsöffnungen richtet sich nach dem Wassergehalt des in die Entgasungsabschnitte eintretenden

Polymeren und dem gewünschten Wasseranteil im Endprodukt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Extruder mit zwei Entgasungsabschnitten verwendet.

5 Die Entgasungsöffnungen der Entgasungsabschnitte können mit Vorrichtungen, z.B. Rückhalteschnecken, versehen sein, die ein Austreten des geförderten Materials durch die Öffnungen aus dem Extruder verhindern. Bevorzugt werden derartige Vorrichtungen jedoch nicht verwendet.

10 Nachdem ein Teil des in der Elastomerkomponente A enthaltenen Restwassers bereits in den Abquetschabschnitten 3 und 3' entfernt wurde, werden in allen Entgasungsabschnitten 6 und 6' zusammen-  
genommen etwa 10 bis 80, bevorzugt 20 bis 75 Gew.-% des vor der  
15 Extrusion in der Elastomerkomponente A enthaltenen Restwassers entfernt.

Im Bereich der Entgasungsabschnitte sind die Extruderschnecken in der Regel als übliche Förderschnecken ausgebildet, wie sie  
20 bereits für die Dosierabschnitte beschrieben wurden. Es kann jedoch sinnvoll sein, im Bereich zwischen den Entgasungsöffnungen Knet- oder Durchmischungselemente in die Schnecken einzubauen, um die bei der Verdampfung des Wassers verbrauchte Energie wieder zuzuführen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Extruder zwischen dem letzten Entgasungsabschnitt und der Austragszone 8 einen weiteren Abschnitt 7 auf, in den mittels mindestens einer Dosier-  
einrichtung die Komponenten C und/oder D (bzw. Anteile der ins-  
30 gesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D), entweder gemeinsam oder getrennt voneinander, dem Extruder zugeführt werden. Der weitere Abschnitt 7 befindet sich demnach unmittelbar vor der Austragszone 8.

35 Dieser weitere Abschnitt 7 ist mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehen, wie sie beispielhaft für die Plastifizierungsabschnitte bereits genannt wurden. Diese Elemente homogenisieren die Polymerenmischung. Die zur Zufuhr von C und/oder D erforderlichen Dosiereinrichtungen wurden ebenfalls bereits be-  
40 schrieben.

Bevorzugt werden als Durchmischungs- und/oder Knetelemente Knetblöcke mit nichtfördernden Knetscheiben und/oder Knetblöcke mit fördernder Steigung, Knetblöcke mit unterschiedlicher Stegbreite,  
45 Zahnmischelemente und Schmelzemischelemente, und als Dosiereinrichtungen Extruder mit einer oder zwei Schnecken (sog. Seiten-

extruder), und/oder Pumpen, insbesondere Schmelzepumpen, verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Gesamtmenge  
5 der Komponenten C und/oder D, die in den Extruder eingeführt werden sollen, in einem oder mehreren der Abschnitte Entgasungsabschnitt 6, weiterer Abschnitt 7 und Dosierabschnitt 2, dem Extruder zugeführt.

10 Die Zugabe der Komponenten C und/oder D kann gemeinsam durch mindestens eine oder getrennt durch mehrere Zufuhröffnungen erfolgen.

Der letzte Abschnitt des Extruders ist die Austragszone 8. Sie  
15 besteht aus einer Förderschnecke und einem geschlossenen Gehäuseteil, das mit einer definierten Austragsöffnung abgeschlossen ist. Bevorzugt ist die Austragszone beheizt.

Bevorzugt wird als Austragsöffnung ein Düsenkopf verwendet, der  
20 beispielsweise als Düsenplatte oder Düsenleiste ausgebildet ist, wobei die Düsen kreisförmig (Düsenlochplatte oder -leiste), schlitzförmig oder in anderer Weise gestaltet sein können. Das im Falle einer Düsenlochplatte als Strang ausgetragene Produkt wird wie üblich, z.B. in Wasser abgekühlt und granuliert. Speziell bei  
25 Verwendung einer Schlitzdüse ist Würfelgranulierung möglich.

In einer besonderen Ausführungsform wird statt der oben beschriebenen Düsenlochplatte oder -leiste mit der sonst üblichen Kombination aus Strangabzug, Wasserbad und Granulator ein besonderer  
30 Düsenkopf mit anschließender Unterwassergranulierung eingesetzt. Hierbei tritt die Polymerschmelze durch eine Düsenplatte mit bevorzugt kreisförmig angeordneten runden Bohrungen, wird unter Wasser von rotierenden Messern abgetrennt und unter Wasser abgekühlt, wobei das Polymer zu mehr oder weniger runden, perl-  
35 förmigen Körnern erstarrt. Bei der Anordnung der Bohrungen sind jedoch auch andere als kreisförmige Anordnungen und andere als runde Lochformen gebräuchlich.

In einer weiteren Ausführungsform wird statt des Austrags über  
40 Düsenleiste, Wasserbadkühlung und Granulierung ein Heißabschlagsverfahren eingesetzt, wobei die aus dem Düsenkopf austretende Polymerschmelze nicht durch Flüssigkeit gekühlt, sondern nach Austritt aus dem Düsenkopf nach kurzer Luftkühlung noch im heißen Zustand zerkleinert (granuliert) wird. Das entstehende Granulat  
45 wird danach weiter gekühlt oder kühlt bei der Weiterverarbeitung ab, sofern dies notwendig ist. Es ist auch die Weiterverarbeitung

im heißen Zustand oder die Direktextrusion von Platten, Folien, Rohren und Profilen möglich.

In einer anderen Ausführungsform wird eine sog. Unterwasser-Stranggranulierung eingesetzt. Dabei tritt die Schmelze als Strang aus einer Düsenplatte aus, und wird sofort durch einen Wasserschwall benetzt, wonach die Stränge über eine schiefe Ebene in ein Wasserbad eingeführt und nach dem Abkühlen granuliert werden.

10

In einer weiteren besonderen Ausführungsform ist die Austragszone 8 mit einer Vorrichtung zur Filtration der aus dem Extruder austretenden Schmelze versehen, die sich - in Förderrichtung betrachtet - vor dem Düsenkopf befindet. Derartige Vorrichtungen zur kontinuierlichen Schmelzefiltration sind dem Fachmann bekannt und handelsüblich. Man kann, falls notwendig, zwischen Austragszone und Schmelzefiltration ein Förderorgan installieren, beispielsweise eine Schmelzepumpe oder einen Schneckenförderer, um in der Schmelze den zum Passieren der Filtereinheit notwendigen Druck aufzubauen.

Die aus der Filtrationsvorrichtung austretende Schmelze wird granuliert bzw. auf andere Art weiterverarbeitet, wie es bereits beschrieben wurde.

25

Der Wassergehalt des ausgetragenen Polymeren (die "Strangfeuchte") beträgt in der Regel 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf dieses Polymere. Die Temperatur der aus der Austragsöffnung austretenden Polymerschmelze beträgt in der Regel 180 bis 350°C, je nach Art der eingesetzten Polymeren. Vorteilhaft sollten die Temperaturen so niedrig gehalten werden, daß die thermische Belastung des Polymeren so gering wie möglich ist, eine eiwandfreie Herstellung des gewünschten Produktes jedoch gewährleistet ist.

35

Wie allgemein bekannt ist, können die verschiedenen Zonen eines Extruders individuell geheizt oder gekühlt werden, um entlang der Schneckenachse ein optimales Temperaturprofil einzustellen. Weiterhin ist dem Fachmann geläufig, daß üblicherweise die einzelnen Abschnitte des Extruders verschieden lang sein können. Speziell kann es zur Erlangung bestimmter Produkteigenschaften sinnvoll sein, bestimmte Teilbereiche des Extruders zu kühlen oder auf eine bestimmte, von der Temperatur des restlichen Extruders abweichende Temperatur zu temperieren.

45

Die im Einzelfall zu wählenden Temperaturen und Längen der einzelnen Abschnitte unterscheiden sich in Abhängigkeit der beispielhaft bereits erwähnten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten und deren Mengenverhältnissen.

- 5 Gleiches gilt auch für die Schneckendrehzahl, die innerhalb eines weiten Bereiches variieren kann. Nur beispielhaft sei eine Drehzahl der Extruderschnecken im Bereich von 50 bis 1200  $\text{min}^{-1}$  genannt. Bevorzugt ist ein Drehzahlbereich von 100 bis 700  $\text{min}^{-1}$ .
- 10 Es ist vorteilhaft, den Extruder so auszugestalten und zu betreiben, daß sich, bei einer Schneckendrehzahl von 50 bis 1200  $\text{min}^{-1}$ , im Bereich der Abquetschabschnitte mittlere Schergeschwindigkeiten von 15 bis 450  $\text{s}^{-1}$  einstellen. Für den bevorzugten Drehzahlbereich 100 bis 700  $\text{min}^{-1}$  werden vorteilhaft Schergeschwindigkeiten von 35 bis 260  $\text{s}^{-1}$  eingestellt. Jedoch kann es je nach Art, Menge und Eigenschaften der verwendeten Komponenten zweckmäßig sein, bei mittleren Schergeschwindigkeiten außerhalb dieses Bereiches zu arbeiten.
- 20 Als Extruderschnecken können alle handelsüblichen Schnecken verwendet werden, beispielsweise Schnecken mit einem Außendurchmesser von 10 bis 1000 mm. Welche Schneckendurchmesser geeignet sind, richtet sich z.B. nach der Art und Menge der in den Extrudern eingesetzten Komponenten. Der Außendurchmesser der Schnecken
- 25 kann entlang des Extruders konstant sein oder in gewissen Grenzen variieren.

- Im Extruder können je nach Art und Mengen der Komponenten, Schnecken mit kleiner Gangtiefe oder Schnecken mit großer Gangtiefe (sog. "tiefgeschnittene Schnecken") verwendet werden.
- 30 Bevorzugt werden Schnecken einem Gangtiefenverhältnis  $D_{\text{Schnecke, außen}}/D_{\text{Schnecke, innen}}$  von 1,2 bis 1,8, bevorzugt 1,4 bis 1,6, besonders bevorzugt 1,45 bis 1,58, verwendet. Eine handelsübliche Ausführungsform des Extruders, der für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet ist, weist beispielsweise ein Gangtiefenverhältnis von 1,55 auf, hat also eine große Gangtiefe.

- In einer anderen Ausführungsform werden Schnecken mit mittlerer Gangtiefe, besonders solche mit einem Gangtiefenverhältnis von
- 40 1,4 bis 1,48 verwendet. Diese Ausführungsform des Extruders ist ebenfalls handelsüblich und kann für bestimmte Komponenten und bestimmte Mengen der Komponenten vorteilhaft sein. Es sind auch Schnecken mit Gangtiefenverhältnissen von mehr als 2 geeignet.
- 45 Die Gangzahl  $n$  der Schnecke kann variieren, insbesondere ist  $n$  gleich 1, 2 oder 3. Bevorzugt werden zweigängige Schnecken verwendet. Jedoch können auch Schnecken mit anderen Gangzahlen ein-



gesetzt werden, oder solche Schnecken, die Abschnitte mit unterschiedlichen Gangzahlen aufweisen.

Insbesondere können Extruderschnecken verwendet werden, bei denen  
5 das Gangtiefenverhältnis entlang der Schnecke variiert, wobei ein Zusammenhang zwischen Gangzahl und Gangtiefenverhältnis besteht (Stufenschnecke). Bevorzugt kann eine Schnecke eingesetzt werden, bei dem der Wechsel von 3 auf 2 Gänge mit einer Änderung der Gangtiefe von niedrigem zu hohem Gangtiefenverhältnis einhergeht.

10

Als Elastomerkomponente A kann jedes Polymere eingesetzt werden, das elastomere Eigenschaften hat und einem Extruder zugeführt werden kann. Es kann auch eine Mischung verschiedener Elastomerkomponenten A eingesetzt werden.

15

Insbesondere werden als Komponente A, wie eingangs erwähnt, partikelförmige Kautschuke verwendet. Besonders bevorzugt sind solche Kautschuke, die eine aufgepfropfte Hülle aus anderen, in der Regel nicht elastomeren Polymeren aufweisen. Die dem Extruder

20

als teilentwässertes Material zugeführten Pfropfkautschuk-Typen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bis zu 50, besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.-% Restwasser.

Eine Ausführungsform der Erfindung besteht in einem Verfahren,  
25 bei dem als Elastomerkomponente A zwei- oder mehrstufig aufgebaute Pfropfkautschuke verwendet werden, bei denen die elastomeren Grund- oder Pfropfstufen durch Polymerisation eines oder mehrerer der Monomeren Butadien, Isopren, Chloropren, Styrol, Alkylstyrol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylester der Acrylsäure oder  
30 der Methacrylsäure sowie geringen Mengen anderer, auch vernetzender Monomeren erhalten werden, und bei denen die harten Pfropfstufen aus einem oder mehreren der Monomeren Styrol, Alkylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat polymerisiert werden.

35 Bevorzugt sind Pfropfpartikel A aus Polymeren auf Basis von Butadien/Styrol/Acrylnitril, n-Butylacrylat/Styrol/Acrylnitril, Butadien/n-Butylacrylat/Styrol/Acrylnitril, n-Butylacrylat/Methylmethacrylat, n-Butylacrylat/Styrol/Methylmethacrylat, Butadien/Styrol/Acrylnitril/Methylmethacrylat und Butadien/  
40 n-Butylacrylat/Methylmethacrylat/Styrol/Acrylnitril. In Kern oder Schale können bis zu 10 Gew.-% funktionelle Gruppen tragende, polare Monomere oder auch vernetzend wirkende Monomere, einpolymerisiert sein.

45

In dieser Ausführungsform werden als thermoplastische Polymere B Styrol-Acrylnitril-(SAN)-Copolymere, Copolymere aus  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid oder Mischungen dieser Polymere eingesetzt.

5

Dabei sind SAN-Polymere, Copolymere aus  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril, Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Mischungen dieser Polymere bevorzugt.

- 10 Weiterhin können als thermoplastische Polymere B auch Polycarbonate, Polyalkylenterephthalate wie Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat, Polyoxymethylen, Polymethylmethacrylat, Polyphenylensulfid, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyamide, und Mischungen dieser Thermoplasten, eingesetzt  
15 werden. Außerdem können auch thermoplastische Elastomere wie thermoplastisches Polyurethan (TPU) als Polymeres B verwendet werden.

- Ebenso kann man als Komponente B Copolymere auf Basis von Styrol/  
20 Maleinsäureanhydrid, Styrol/imidiertem Maleinsäureanhydrid, Styrol/Maleinsäureanhydrid/imidiertem Maleinsäureanhydrid, Styrol/Methylmethacrylat/imidiertem Maleinsäureanhydrid, Styrol/Methylmethacrylat, Styrol/Methylmethacrylat/Maleinsäureanhydrid, Methylmethacrylat/imidiertem Maleinsäureanhydrid, Styrol/imidier-  
25 tem Methylmethacrylat, imidiertem PMMA oder Mischungen dieser Polymere verwenden.

- Bei allen genannten thermoplastischen Polymeren B kann das Styrol ganz oder teilweise durch  $\alpha$ -Methylstyrol, oder durch kernalky-  
30 lierte Styrole, oder durch Acrylnitril ersetzt sein.

- Von den zuletzt genannten Polymeren B sind solche auf Basis von  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril, Styrol/Maleinsäureanhydrid, Styrol/Methylmethacrylat und Copolymere mit imidiertem Maleinsäure-  
35 anhydrid bevorzugt.

- Bekannte Beispiele für die Elastomerkomponente A sind Polymerisate von konjugierten Dienen wie Butadien, mit einer äußeren Pfropfhülle auf Basis einer vinylaromatischen Verbindung wie etwa  
40 SAN-Copolymeren. Gleichfalls bekannt sind Pfropfkautschuke auf Basis von vernetzten Polymerisaten aus  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylestern der Acrylsäure wie n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, gepfropft mit Polymeren auf der Grundlage vinylaromatischer Verbindungen wie SAN-Copolymeren. Gebräuchlich sind auch Pfropfkautschuke, die im  
45 wesentlichen ein Copolymerisat aus konjugierten Dienen und  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylacrylaten, beispielsweise ein Butadien-n-Butylacrylat-

Copolymerisat, und eine äußere Pfropfstufe aus SAN-Copolymer, Polystyrol oder PMMA enthalten.

Die Herstellung solcher Pfropfkautschuke nach den üblichen 5 Verfahren, insbesondere durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, ist bekannt.

Pfropfkautschuke auf Basis von SAN-gepfropftem Polybutadien sind beispielsweise in den Schriften DT 24 27 960 und EP-A 258 741 10 beschrieben, solche auf Basis von SAN-gepfropftem Poly-n-Butylacrylat in DE-AS 12 60 135 und DE-OS 31 49 358. Näheres zu SAN-gepfropften Poly(Butadien/n-Butylacrylat)-Mischkautschuken ist der EP-A 62 901 zu entnehmen.

15 Als thermoplastische Polymere B werden im Falle der im letzten Absatz genannten Pfropfkautschuke beispielsweise Copolymere aus Styrol und Acrylnitril verwendet. Sie sind bekannt und z.T. auch handelsüblich und haben in der Regel eine Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53 726 bei 25°C, 0,5 Gew.-% in Dimethylformamid) 20 von 40 bis 160 ml/g, entsprechend einer mittleren Molmasse  $\bar{M}_w$  von etwa 40000 bis 2000000.

Bevorzugt werden die thermoplastischen Polymeren B durch kontinuierliche Substanz- oder Lösungspolymerisation hergestellt, 25 wobei die erhaltene Schmelze, gegebenenfalls nach Entfernung der Lösungsmittel, beispielsweise mit einer Schmelzepumpe kontinuierlich direkt dem Extruder zugeführt wird. Jedoch ist auch eine Herstellung durch Emulsions-, Suspensions- oder Fällungspolymerisation möglich, wobei in einem zusätzlichen Arbeitsschritt das 30 Polymere von der flüssigen Phase getrennt wird.

Einzelheiten der Herstellungsverfahren sind z.B. im Kunststoffhandbuch, Hrg. R. Vieweg und G. Daumiller, Bd. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag, München, 1969, S. 118 ff beschrieben.

35 Ist die Elastomerkomponente A ein SAN-gepfropftes Polybutadien, so entsteht durch Einarbeiten des SAN eine Formmasse, die als ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol) bekannt ist. Wird als Komponente A ein SAN-gepfropftes Alkylacrylat verwendet, so entstehen 40 sog. ASA-Formmassen (Acrylnitril/Styrol/Acrylat).

In einer anderen Ausführungsform werden Pfropfkautschuke mit bis zu 60 Gew.-% Restwassergehalt auf Basis von Polydienen und/oder Polyalkylacrylaten sowie SAN und/oder PMMA eingesetzt, die aus 45 mehr als zwei Pfropfstufen aufgebaut sind.

- Beispiele für solche vielstufigen Pflropfpartikel sind Teilchen, die als Kern ein Polydien und/oder Polyalkylacrylat, als erste Hülle ein Polystyrol oder SAN-Polymeres und als zweite Hülle ein anderes SAN-Polymeres mit einem veränderten Gewichtsverhältnis
- 5 Styrol : Acrylnitril enthalten, oder auch Teilchen aus einem Polystyrol-, Polymethylmethacrylat- oder SAN-Polymerisat-Kern, einer ersten Hülle aus Polydien und/oder Polyalkylacrylat und einer zweiten Hülle aus Polystyrol, Polymethylmethacrylat oder SAN-Polymer. Weitere Beispiele sind Pflropfkautschuke aus einem
- 10 Polydienkern, einer oder mehreren Polyalkylacrylathüllen und einer oder mehreren Polymer-Hüllen aus Polystyrol, Polymethylmethacrylat oder SAN-Polymer oder analog aufgebaute Pflropfkautschuke mit Acrylatkern und Polydienhüllen.
- 15 Ferner sind Copolymerisate mit mehrstufigem Kern-Schale-Aufbau aus vernetztem Alkylacrylat, Styrol, Methylmethacrylat und einer äußeren Schale aus PMMA gebräuchlich. Solche mehrstufigen Pflropfkautschuke sind z.B. in DE-OS 31 49 046 beschrieben. Pflropfkautschuke auf Basis von n-Butylacrylat/Styrol/Methylmethacrylat
- 20 mit einer Hülle aus PMMA werden z.B. in EP-A 512 333 beschrieben, wobei auch jeder anderen dem Stand der Technik entsprechende Aufbau solcher Pflropfkautschuke möglich ist. Derartige Kautschuke werden als schlagzäh machende Komponente für Polyvinylchlorid und bevorzugt für schlagzähes PMMA eingesetzt. Als thermoplastische
- 25 Polymere B werden bevorzugt wiederum die genannten SAN-Copolymere und/oder PMMA verwendet. Ist die Elastomerkomponente A ein mehrschalig aufgebautes Kern/Schale-Polymer auf Basis n-Butylacrylat/Methylmethacrylat, und das Polymere B PMMA, so erhält man demnach schlagzähes PMMA. Bevorzugte Komponente B sind auch in dieser
- 30 Ausführungsform die genannten SAN-Copolymere, Polystyrol und/oder PMMA.

Der Durchmesser der partikelförmigen Pflropfkautschuke A beträgt in der Regel 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$ . Handelt es sich um die allgemein

35 bekannten Pflropfkautschuke kleinen Durchmessers, so beträgt er bevorzugt 0,08 bis 1,5 und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,8  $\mu\text{m}$ .

Bei den beispielsweise mittels Suspensionspolymerisation hergestellten großteiligen Pflropfkautschuken ist der Durchmesser

40 bevorzugt 1,8 bis 18 und insbesondere 2 bis 15  $\mu\text{m}$ . Derartige Pflropfkautschuke großen Durchmessers lehrt beispielsweise die DE-OS 44 43 886.

Die Teilchengrößenverteilung der Pfropfkautschuk-Partikel kann eng oder breit sein, und sie kann ein Maximum aufweisen (monomodal), oder auch zwei Maxima aufweisen (bimodal). Auch Teilchengrößenverteilungen mit mehr als zwei Maxima sind möglich.

5

Bei der Komponente C handelt es sich um weitere Polymere, insbesondere um thermoplastische Polymere. Für die Komponente C kommen alle Polymere in Betracht, die für das thermoplastische Polymere B genannt wurden. Falls die Komponenten B und C  
10 identisch sind, so wird die Komponente C dem Extruder an einer anderen Stelle zugeführt als die Komponente B.

Sind die Monomeren, aus denen die Polymere B und C aufgebaut sind, identisch, so können sich die Komponenten B und C durch die  
15 Mengenteile der Monomere unterscheiden - beispielsweise können die Polymere B und C Styrol-Acrylnitril-Copolymere sein, die sich im Styrol:Acrylnitril-Verhältnis unterscheiden. Falls auch die Mengenteile der Monomeren identisch sind, können sich die Polymere B und C durch ihre verschiedenen mittleren Molmassen  $\bar{M}_w(B)$   
20 und  $\bar{M}_w(C)$ , meßbar beispielsweise als verschiedene Viskositätszahlen  $VZ(B)$  und  $VZ(C)$ , unterscheiden.

Als Monomere zur Herstellung von C können neben den für die Komponente B unter anderem genannten Monomeren Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und Vinylchlorid auch folgende andere  
25 Verbindungen als wesentliche Bestandteile verwendet werden:

- $\alpha$ -Methylstyrol und  $C_1$  bis  $C_8$ -kernalkylierte Styrole bzw.  $\alpha$ -Methylstyrole,
- 30 - Methacrylnitril,
- $C_1$  bis  $C_{20}$ -Alkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure
- Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, sowie Maleinsäureimide
- Vinyläther, Vinylformamid.

35 Beispielhaft seien für die Komponente C Polymere auf Basis  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril und Methacrylnitril/Alkylacrylat, sowie Copolymere aus Alkylestern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure und Styrol bzw. Acrylnitril bzw. Styrol und Acrylnitril genannt.

40

Weitere bevorzugte Polymere C sind

- Styrol-Acrylnitril-Copolymere mit von der Komponente B abweichenden Mengenteilen der Monomeren, oder ver-  
45 schiedenen mittleren Molmassen  $\bar{M}_w$ ,
- Copolymere aus  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril,
- Polymethacrylate,

- Polycarbonate,
  - Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat,
  - Polyamide,
  - Copolymere aus mindestens zwei der Monomeren Styrol, Methyl-
  - 5 methacrylat, Maleinsäureanhydrid, Acrylnitril und Malein-
  - imid, beispielsweise Copolymere aus Styrol, Maleinsäure-
  - anhydrid und Phenylmaleinimid,
  - schlagzäh modifiziertes Polystyrol (HIPS), wobei als
  - Kautschukkomponente des HIPS insbesondere Polybutadien
  - 10 verwendet wird,
  - mittels Massepolymerisation oder Lösungspolymerisation her-
  - gestelltes ABS,
  - thermoplastische Polyurethane (TPU).
- 15 Die Herstellung dieser Polymere ist dem Fachmann bekannt, weshalb nachfolgend nur kurz darauf eingegangen wird.

Unter Polymethylmethacrylaten sind insbesondere Polymethylmeth-

20 acrylat (PMMA) sowie Copolymere auf der Basis von Methylmeth-

acrylat mit bis zu 40 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Mono-

merer zu verstehen, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnun-

gen Lucryl® von der BASF Aktiengesellschaft oder Plexiglas® von

Röhm GmbH erhältlich sind. Nur beispielhaft sei ein Copolymeres

aus 98 Gew.-% Methylmethacrylat und 2 Gew.-% Methylacrylat als

25 Comonomer (Plexiglas® 8N, Fa. Röhm) genannt. Ebenso geeignet ist

ein Copolymeres aus Methylmethacrylat mit Styrol und Maleinsäure-

anhydrid als Comonomeren (Plexiglas® HW55, Fa. Röhm).

Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt. Sie sind z.B. ent-

30 sprechend den Verfahren der DE-B-1 300 266 durch Grenzflächen-

polykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-14 95 730

durch Umsetzung von Biphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich.

Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im

allgemeinen als Bisphenol A bezeichnet.

35 Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische

Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere

2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphtalin,

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydihenylether,

40 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfit, 4,4'-dihydroxydiphenylmethan,

1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan oder 4,4-Dihydroxydiphenyl sowie

Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von

45 Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 30 mol.-% der

vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

Polycarbonate sind beispielsweise unter den Handelsnamen Makrolon® (Fa. Bayer), Lexan® (Fa. General Electric), Panlite® (Fa. Tejin) oder Calibre® (Fa. Dow) erhältlich. Die relative Viskosität dieser Polycarbonate liegt im allgemeinen im Bereich 5 von 1,1 bis 1,5, insbesondere 1,28 bis 1,4 (gemessen bei 25°C in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dichlormethan).

- Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat werden in der Regel in an sich bekannter Weise durch Kondensation von
- 10 Terephthalsäure bzw. deren Estern mit Butandiol bzw. Ethandiol unter Katalyse hergestellt. Dabei wird die Kondensation vorteilhaft zweistufig (Vorkondensation und Polykondensation) durchgeführt. Einzelheiten sind etwa Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 61-88 zu entnehmen.
- 15 Polybutylenterephthalat ist beispielsweise als Ultradur® (Fa. BASF) im Handel erhältlich.

- Bevorzugte Polyamide sind ganz allgemein solche mit aliphatischem teilkristallinen oder teilaromatischem sowie amorphem Aufbau
- 20 jeglicher Art und deren Blends. Entsprechende Produkte sind z.B. unter dem Handelsnamen Ultramid® (Fa. BASF) erhältlich.

- Die Herstellung von kautschukmodifiziertem, schlagzähem Polystyrol (HIPS) ist dem Fachmann bekannt. Im allgemeinen wird ein Po-
- 25 lybutadien-Kautschuk in monomerem Styrol gelöst und anschließend die erhaltene Lösung von Polybutadien in Styrol polymerisiert. Die Polymerisation wird beispielsweise in zwei Stufen vorgenommen, wobei die sog. Vorpolymerisation in einem ersten Reaktor und die nachfolgende Hauptpolymerisation in einem nachfolgenden Reak-
- 30 tor durchgeführt wird. Als Polymerisationsinitiatoren werden die üblichen Radikalbildner verwendet, jedoch können auch Redox-Systeme eingesetzt werden. Außerdem können beispielsweise Molekulargewichtsregler mitverwendet werden. Die Herstellung erfolgt in der Regel entweder im kontinuierlichen Lösungs-
- 35 verfahren (beide Stufen in Lösung) oder diskontinuierlich im sog. Masse-/Suspensionsverfahren (erste Stufe in Masse, zweite Stufe in Suspension). Einzelheiten sind beispielsweise der US-PS 4 362 850 und Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry, Vol. A21, S. 644-647, zu entnehmen. Ein Verfahren zur kontinuier-
- 40 lichen Lösungspolymerisation für ABS ist auch in der EP-A 477 764 beschrieben.

- Mittels Lösungspolymerisation hergestellte Polymerisate sind an sich bekannt. Aus Lösungs-ABS bestehende Pfropfpolymerisate haben
- 45 in der Regel einen mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 700 bis 20000, bevorzugt 1000 bis 15000 nm, sind also deutlich größer als ABS-Pfropfteilchen, die nach dem ansonsten üblicherweise verwen-

deten Emulsionspolymerisationsverfahren oder nach anderen Polymerisationsverfahren hergestellt werden.

Bei dem Verfahren der Lösungspolymerisation sind, im Unterschied  
5 zur Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, sowohl die Monomeren als auch die daraus entstehenden Polymeren im gewählten Lösungsmittel gelöst. Die Herstellung des Lösungs-ABS erfolgt in der Regel analog der Herstellung von kautschukmodifiziertem, schlagzähem Polystyrol. Im allgemeinen wird ein Polybutadien-  
10 Kautschuk in einem Gemisch aus monomerem Styrol und monomerem Acrylnitril gelöst und anschließend die erhaltene Lösung von Polybutadien in Styrol/Acrylnitril polymerisiert. Die Polymerisation wird beispielsweise in zwei Stufen vorgenommen, wobei die sog. Vorpolymerisation in einem ersten Reaktor und die nachfol-  
15 gende Hauptpolymerisation in einem nachfolgenden Reaktor durchgeführt wird. Als Polymerisationsinitiatoren werden die üblichen Radikalbildner verwendet, jedoch können auch Redox-Systeme eingesetzt werden. Außerdem können beispielsweise Molekulargewichtsregler mitverwendet werden. Die Herstellung erfolgt in der Regel  
20 entweder im kontinuierlichen Lösungsverfahren (beide Stufen in Lösung) oder diskontinuierlich im sog. Masse-/Suspensionsverfahren (erste Stufe in Masse, zweite Stufe in Suspension). Einzelheiten sind beispielsweise der US-PS 4 362 850 und Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry, Vol. A21, S. 644-647, zu  
25 entnehmen. Ein Verfahren zur kontinuierlichen Lösungspolymerisation für ABS ist auch in der EP-A 477 764 beschrieben.

Thermoplastische Polyurethane werden üblicherweise hergestellt  
- durch Umsetzung von organischen, vorzugsweise aromatischen Diisocyanaten wie etwa 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, mit Poly-  
30 hydroxylverbindungen, die vorzugsweise im wesentlichen linear sind, etwa Polyetherole, oder Polyesterole wie Polyalkylenglycolpolyadipate, und als Kettenverlängerungsmittel wirkenden Diolen wie Butan-1,4-diol, in Gegenwart von Katalysatoren wie etwa  
35 tertiären Aminen (wie Triethylamin) oder organischen Metallverbindungen.

Dabei beträgt das Verhältnis NCO-Gruppen der Diisocyanate zur Summe der OH-Gruppen (aus den Polyhydroxylverbindungen und den  
40 kettenverlängernden Diolen) bevorzugt etwa 1 zu 1.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung der TPU nach dem sogenannten Bandverfahren, bei dem die genannten Komponenten und der Katalysator mittels eines Mischkopfes kontinuierlich gemischt und die  
45 Reaktionsmischung auf ein Förderband aufgebracht wird. Das Band



durchläuft eine auf 60 bis 200°C temperierte Zone, wobei die Mischung ausreagiert und erstarrt.

Einzelheiten zu den TPU sind z.B. der EP-A 443 432 zu entnehmen.  
5 TPU sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Elastollan® (Fa. Elastogran) erhältlich.

Weiterhin kann die Komponente C im wesentlichen aus Copolymeren von C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenen wie Ethylen, Propen und Buten mit

10

- Vinylaromaten,
- polaren Comonomeren wie Acrylsäure und Methacrylsäure, den C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylestern der Acrylsäure und der Methacrylsäure,
- anderen mono- oder polyfunktionellen ethylenisch
- 15 ungesättigten Säuren wie Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure sowie deren Estern, insbesondere Glycidylestern, Estern mit C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkanolen und Estern mit arylsubstituierten C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkanolen,
- Kohlenstoffmonoxid,
- 20 - nichtaromatischen Vinylverbindungen wie Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylalkylether,
- basischen Monomeren wie Hydroxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Vinylcarbazol, Vinylnilin, Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol und Vinylformamid,
- 25 - Acrylnitril, Methacrylnitril

bestehen, die in allgemein bekannter Weise hergestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Polymeres C  
30 verwendet, das aus 40 bis 75 Gew.-% Ethylen, 5 bis 20 Gew.-% Kohlenstoffmonoxid und 20 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat herstellbar ist (als Elvaloy® HP-4051 (Fa. DuPont) im Handel erhältlich), oder ein Polymeres, das aus 50 bis 98,9 Gew.-% Ethylen, 1 bis 45 Gew.-% n-Butylacrylat und 0,1 bis 20 Gew.-% einer oder  
35 mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid, herstellbar ist. Die Herstellung der letztgenannten Ausführungsformen erfolgt üblicherweise durch radikalische Polymerisation und ist in den Schriften US 2 897 183 und US 5 057 593 beschrieben.

40

Außerdem sind Copolymere aus Butadien (oder substituierten Butadienen) mit Comonomeren, wie bevorzugt etwa Styrol, Methylmethacrylat oder Acrylnitril geeignet, beispielsweise Nitrilkautschuk (NBR) oder Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR). Die  
45 olefinischen Doppelbindungen in diesen Copolymeren können ganz oder teilweise hydriert sein.

Ebenso sind als Komponente C nichthydrierte, hydrierte oder teilweise hydrierte, Copolymere aus Butadien und Styrol mit Blockstrukturen geeignet. Sie werden bevorzugt nach der Methode der anionischen Polymerisation in Lösung unter Verwendung metall-  
5 organischer Verbindungen wie sek.-Butyllithium hergestellt, wobei lineare Blockkautschuke beispielsweise des Aufbaus Styrol/Butadien (Zweiblock) oder Styrol/Butadien/Styrol (Dreiblock) entstehen. Diese Blöcke können von Polymeren mit statistischer Verteilung voneinander getrennt sein, und ferner können die Blöcke  
10 auch in untergeordneten Mengen Einheiten des jeweils anderen Monomeren enthalten.

Bei Mitverwendung geringer Mengen eines Ethers, insbesondere Tetrahydrofuran (THF) neben dem Initiator, entstehen Polymer-  
15 ketten, welche, von einem Butadien-reichen Ausgangssegment ausgehend, entlang der Kette einen steigenden Styrolgehalt aufweisen und schließlich in einem Homo-Polystyrol-Endsegment enden. Einzelheiten des Herstellungsverfahrens sind in der DE-A 31 06 959 beschrieben. Auch derart aufgebaute, gegebenenfalls hydrierte  
20 oder teilweise hydrierte, Polymere C sind gut geeignet.

Ebenfalls gut geeignet als Komponente C sind Polymere mit sternförmiger Struktur, die man durch Verknüpfung mehrerer Polymerketten, hauptsächlich von Dreiblockpolymerisaten des Typs Styrol/  
25 Butadien/Styrol, über polyfunktionelle Moleküle erhält. Geeignete Verknüpfungsmittel sind z.B. Polyepoxide, beispielsweise epoxidiertes Leinsamenöl, Polyisocyanate wie Benzo-1,2,4-triisocyanat, Polyketone wie 1,3,6-Hexantrion und Polyanhydride, außerdem  
Dicarbonsäureester wie Diethyladipat, sowie Siliciumhalogenide  
30 wie  $\text{SiCl}_4$ , Metallhalogenide wie  $\text{TiCl}_4$  und Polyvinylaromaten wie Divinylbenzole. Näheres über die Herstellung dieser Polymeren ist z.B. der DE-A 26 10 068 zu entnehmen.

Als Komponente C können auch Mischungen aus mindestens zwei der  
35 für C bisher genannten Polymeren verwendet werden.

Neben der Elastomerkomponente A und den Polymeren B und C können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formmassen als weitere Komponente D Zusatzstoffe, beispielsweise Wachse,  
40 Weichmacher, Gleit- und Entformungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Mattierungsmittel, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung und thermische Schädigung, faser- und pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel und Antistatika in den für diese Mittel üblichen Mengen enthalten.  
45

Die Zusatzstoffe D können in reiner Form fest, flüssig oder gasförmig vorliegen, oder bereits als Gemisch der reinen Stoffe miteinander eingesetzt werden. Sie können ebenso in einer Formulierung eingesetzt werden, welche die Dosierung erleichtert, etwa als Lösung, oder als Dispersion (Emulsion oder Suspension). Auch eine Formulierung als Masterbatch, d.h. als konzentrierte Mischung mit einem mit dem Extruderinhalt verträglichen thermoplastischen Polymeren, ist geeignet und in manchen Fällen bevorzugt.

- 10 Die Polymeren C und die Zusatzstoffe D können in einem oder mehreren der genannten Extruderabschnitte dem Extruder zugeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Komponenten C und D - getrennt von der Elastomerkomponente A und dem thermoplastischen Polymeren B - im Entlüftungsabschnitt 1, im Dosierabschnitt 2, und/oder im Abschnitt 4, in dem das Polymere B dem Extruder zugeführt wird, in den Extruder eingeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Komponenten C und/oder D im weiteren Abschnitt 7 dem Extruder
- 20 zugeführt.

Die Bestandteile C und D können in den bzw. die gleichen Abschnitte oder jeweils in verschiedene Extruderabschnitte eingebracht werden, und man kann sowohl C als auch D zu 100 % in einem Abschnitt oder verteilt auf mehrere Abschnitte dem Extruder zuführen.

Die genaue Ausgestaltung der Zufuhr von C und D hängt ab von den erwähnten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Komponenten A bis D und deren Mengenverhältnissen. So können beispielsweise Zusatzstoffe D mit geringer thermischer Beständigkeit erst in der Austragszone dem Extruder zugeführt werden, wodurch ein thermischer Abbau der Stoffe D weitgehend verhindert wird.

- 35 Die mit dem Verfahren hergestellten thermoplastischen Formmassen können mit den allgemein üblichen Verfahren zu Formkörpern verarbeitet werden. Beispielhaft seien Extrusion (für Rohre, Profile, Fasern, Folien und Platten), Spritzgießen (für Formteile aller Art) sowie Kalandrieren und Walzen (für Platten und Folien)
- 40 genannt.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß ein erheblicher Teil des Restwassers, welches in der teilweise entwässerten Elastomerkomponente A enthalten ist, bereits in den Abquetschzonen mechanisch entfernt wird, weshalb in den nachfolgenden Extruderabschnitten weniger thermische Energie zur

Verdampfung des verbliebenen Wassers angewendet werden muß. Es resultiert eine deutliche Energieeinsparung.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt  
5 darin, daß der Extruder bei niedrigen Temperaturen betrieben werden kann als beispielsweise gemäß dem in der EP-A 534 235 beschriebenen Verfahren, so daß die Elastomerkomponente A und das aus den Bestandteilen A, B, C und D bestehende Polymere schonender verarbeitet wird. Weiterhin kann auf druckaufbauende  
10 Schneckenelemente im Entgasungsteil, die das Polymere thermisch und mechanisch stark beanspruchen, in der Regel verzichtet werden.

Durch das Einarbeiten einer teilentwässerten Elastomerkompo-  
15 nente A in die Schmelze eines thermoplastischen Polymeren B und das Zumischen weiterer Polymere C sowie von Zusatzstoffen D lassen sich, Verträglichkeit oder zumindest Teilverträglichkeit der Elastomerkomponente mit den anderen Komponenten und ausreichende thermische Beständigkeit vorausgesetzt, in einem ein-  
20 zigen Verfahrensschritt kautschukmodifizierte thermoplastische Formmassen verschiedenster Art und Additivierung mit hohem Durchsatz herstellen. Insbesondere lassen sich durch Zumischen weiterer Polymeren C die verschiedensten Polymerblends herstellen. Indem es das Verfahren ermöglicht, das Polymere B entweder an  
25 einer oder an mehreren Stellen dem Extruder zuzuführen lassen sich die Produkteigenschaften vorteilhaft verändern.

Gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hat das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin den Vorteil, daß keine  
30 verstopfungsanfälligen Seihergehäuse verwendet werden. Dadurch kann das Verfahren über eine lange Dauer betrieben werden, ohne daß der Extruder wegen Verstopfungerscheinungen im Entwässerungsbereich abgeschaltet, gereinigt und wieder angefahren werden muß.

35 Die erfindungsgemäße Anordnung des Extruders kann kostensparend unter Hilfenahme von marktüblichen Extruderbauteilen nach dem Baukastenprinzip aufgebaut werden. Solche Bauteile sind in Form unterschiedlich ausgestalteter Schnecken- und zugehörigen  
40 Gehäuseabschnitten, sog. "Schüssen", verfügbar und ermöglichen eine genaue Anpassung des Extruders an das spezielle Konfektionierungsproblem.

45

## Beispiele

Unter "Schnecke" ist jeweils eine gleichsinnig rotierende Doppelschnecke zu verstehen. In Klammern ist die in der Beschreibung 5 verwendete Bezeichnung der Extruderabschnitte angegeben.

## a) Extruderkonfiguration I

Es wurde ein Zweischnckenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner und Pfeleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen aufgebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

- 15      Schuß 1:      Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosieröffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von Fa. Werner und Pfeleiderer versehen ist, und neutralfördernder Schnecke  
(Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A).
- 20      Schuß 2:      Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, und fördernder Schnecke  
(Abquetschabschnitt 3, vorderer Teil).
- 25      Schuß 3:      Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als Staulemente Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten Staulement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung in Schuß 2 beträgt 3 D  
30      (Abquetschabschnitt 3, hinterer Teil).
- 35      Schuß 4:      Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke.
- 40      Schuß 5:      Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfeleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elementen und Knetblöcke  
45      (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).
- 45      Schuß 6:      Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält  
(Plastifizierungsabschnitt 5).

- Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-  
öffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter  
Normaldruck betrieben  
(erster Entgasungsabschnitt 6).
- 5  
Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-  
öffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter  
Normaldruck betrieben  
(zweiter Entgasungsabschnitt 6').
- 10  
Schuß 9-12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit  
fördernder Schnecke (Austragszone 8, vorderer Teil)
- Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen  
15 (Austragszone 8, hinterer Teil).

Der Schneckendurchmesser beträgt  $D = 40$  mm. Die Schnecke ist  
tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis  
 $D_{\text{Schnecke außen}}/D_{\text{Schnecke innen}}$  ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig  
20 ausgeführt.

#### b) Extruderkonfiguration II

Es wurde ein Zweischneckenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner  
25 und Pfeleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen auf-  
gebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

- Schuß 1: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosier-  
öffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von  
30 Fa. Werner und Pfeleiderer versehen ist, und neutral-  
fördernder Schnecke  
(Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A).
- Schuß 2: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässe-  
35 rungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form  
einer liegenden Acht mit Längsachse in Förder-  
richtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen  
ist, und fördernder Schnecke  
(Abquetschabschnitt 3, vorderer Teil).
- 40  
Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als  
Staelemente Knetblock und Gewinde entgegen der  
Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten  
Staelement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung  
45 in Schuß 2 beträgt 3 D  
(Abquetschabschnitt 3, hinterer Teil).

- Schuß 4: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke.
- 5  
Schuß 5: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke  
10 (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).
- Schuß 6: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält  
15 (Plastifizierungsabschnitt 5).
- Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-  
20 öffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (erster Entgasungsabschnitt 6).
- Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-  
25 öffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (zweiter Entgasungsabschnitt 6').
- Schuß 9: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Dosieröffnung, die mit einem Seitenextruder ZSK 25 oder ZSK 53 (je nach  
30 Durchsatz, von Fa. Werner und Pfleiderer) versehen ist; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke (weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, vorderer Teil)
- Schuß 10: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Öffnung, die mit einem Einleitungsstutzen versehen ist;  
35 Schnecke mit Knetblöcken (weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, hinterer Teil)
- 40 Schuß 11-12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke (Austragszone 8, vorderer Teil).
- Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen  
45 (Austragszone 8, hinterer Teil).

Der Schneckendurchmesser beträgt  $D = 40 \text{ mm}$ . Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis  $D_{\text{Schnecke außen}}/D_{\text{Schnecke innen}}$  ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig ausgeführt.

5

c) Extruderkonfiguration III

Es wurde ein Zweisneckenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner und Pflciderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen auf-  
gebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

Schuß 1: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosier-  
öffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von  
Fa. Werner und Pfleiderer versehen ist, und neutral-  
fördernder Schnecke  
(Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A).

20      Schuß 2:      Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förder- richtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, und fördernder Schnecke (erster Abquetschabschnitt 3, vorderer Teil).

25 Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als Staulemente Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten Staulement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung in Schuß 2 beträgt 3 D .

30 (erster Abquetschabschnitt 3, hinterer Teil).

35      Schuß 4:      Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, und fördernder Schnecke (zweiter Abquetschabschnitt 3', vorderer Teil).

Schuß 5: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als  
40 Staulemente Knetblock und Gewinde entgegen der  
Förderrichtung; Der Abstand zwischen dem ersten  
Stauement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung  
in Schuß 4 beträgt 3 D.  
(zweiter Abquetschabschnitt 3', hinterer Teil).

45



- 5      Schuß 6:      Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die  
mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und  
Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht  
wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde  
Elemente und Knetblöcke.  
(Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermo-  
plastischen Polymeren B zugeführt wird).
- 10      Schuß 7:      Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem  
Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält  
(Plastifizierungsabschnitt 5).
- 15      Schuß 8:      Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-  
öffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter  
Normaldruck betrieben  
(zweiter Entgasungsabschnitt 6).
- 20      Schuß 9:      Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-  
öffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter  
Normaldruck betrieben  
(zweiter Entgasungsabschnitt 6').
- 25      Schuß 10:      Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Dosieröffnung  
die mit einem Seitenextruder ZSK 25 (Fa. Werner und  
Pfleiderer) versehen ist; Schnecke des Hauptextruders  
enthält fördernde Elemente und Knetblöcke  
(weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C  
und/oder D zugeführt werden, vorderer Teil).
- 30      Schuß 11:      Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Öffnung, die  
mit einem Einleitungsstutzen versehen ist; Schnecke  
mit Knetblöcken  
(weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C  
und/oder D zugeführt werden, hinterer Teil).
- 35      Schuß 12:      Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder  
Schnecke  
(Austragszone 8, vorderer Teil).
- 40      Abschluß:      Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen  
(Austragszone 8, hinterer Teil).

Der Schneckendurchmesser beträgt  $D = 40$  mm. Die Schnecke ist  
tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis  
45  $D_{\text{Schnecke außen}}/D_{\text{Schnecke innen}}$  ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig  
ausgeführt.

## d) Extruderkonfiguration IV

Es wurde ein Zweischnckenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner und Pfeleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen auf-  
5 gebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

- 10      Schuß 1:      Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosier-  
                  öffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von  
                  Fa. Werner und Pfeleiderer versehen ist, und neutral-  
                  fördernder Schnecke  
                  (Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A,  
                  vorderer Teil).
- 15      Schuß 2:      Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, mit fördernder  
                  Schnecke  
                  (Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A,  
                  hinterer Teil).
- 20      Schuß 3:      Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Ent-  
                  wässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in  
                  Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förder-  
                  richtung) enthält als Staulemente Knetblock und  
                  Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand  
25                   zwischen dem ersten Staulement und der zugehörigen  
                  Entwässerungsöffnung beträgt 1,5 D  
                  (erster Abquetschabschnitt 3).
- 30      Schuß 4:      Länge 4D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungs-  
                  öffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer  
                  liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung),  
                  die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, enthält  
                  fördernde Schnecke und als Staulemente Knetblock und  
                  Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwi-  
35                   schen dem ersten Staulement und der zugehörigen Ent-  
                  wässerungsöffnung beträgt 1,5 D  
                  (zweiter Abquetschabschnitt 3').
- 40      Schuß 5:      Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die  
                  mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und  
                  Pfeleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht  
                  wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde  
                  Elemente und Knetblöcke  
                  (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des  
45                   thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).

- Schuß 6: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält (Plastifizierungsabschnitt 5).
- 5 Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (erster Entgasungsabschnitt 6).
- 10 Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, sowie Knetblock zwischen beiden Entgasungsöffnungen, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (zweiter Entgasungsabschnitt 6').
- 15 Schuß 9: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Dosieröffnung, die mit einem Seitenextruder ZSK 25 oder ZSK 53 (je nach Durchsatz, von Fa. Werner und Pfleiderer) versehen ist; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke (weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, vorderer Teil)
- 20 Schuß 10: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Öffnung, die mit einem Einleitungsstutzen versehen ist; Schnecke mit Knetblöcken (weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, hinterer Teil)
- 25 Schuß 11-12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke (Austragszone 8, vorderer Teil).
- 30 Schuß 11-12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke (Austragszone 8, vorderer Teil).
- Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen (Austragszone 8, hinterer Teil).
- 35

Der Schneckendurchmesser beträgt  $D = 40$  mm. Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis  $D_{\text{Schnecke außen}}/D_{\text{Schnecke innen}}$  ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig  
40 ausgeführt.

#### e) Extruderkonfiguration V

Es wurde ein Zweisneckenextruder des Typs ZSK 58 von Fa. Werner  
45 und Pfleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 10 Schüssen aufgebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

- 5      Schuß 1:      Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosier-  
                  öffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von  
                  Fa. Werner und Pfleiderer versehen ist, und neutral-  
                  fördernder Schnecke  
                  (Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A).
- 10      Schuß 2:      Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Ent-  
                  wässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in  
                  Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förder-  
                  richtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen  
                  ist, und fördernder Schnecke, sowie als Staulemente  
                  Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung;  
                  der Abstand zwischen dem ersten Staulement und der  
                  zugehörigen Entwässerungsöffnung in Schuß 2 beträgt  
15      1 D  
                  (erster Abquetschabschnitt 3).
- 20      Schuß 3:      Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Ent-  
                  wässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in  
                  Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förder-  
                  richtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen  
                  ist, und fördernder Schnecke  
                  (zweiter Abquetschabschnitt 3', vorderer Teil).
- 25      Schuß 4:      Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als  
                  Staulemente Knetblöcke und Gewinde entgegen der  
                  Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten  
                  Staulement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung  
                  in Schuß 3 beträgt 3 D  
30      (zweiter Abquetschabschnitt 3', hinterer Teil).
- 35      Schuß 5:      Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die  
                  mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und  
                  Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht  
                  wird; Schnecke des Hauptextruders enthält neutrale  
                  und fördernde Elemente und Knetblöcke  
                  (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermo-  
                  plastischen Polymeren B zugeführt wird).
- 40      Schuß 6:      Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem  
                  Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält  
                  (Plastifizierungsabschnitt 5).

- Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-  
öffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter  
Normaldruck betrieben  
(erster Entgasungsabschnitt 6).
- 5  
Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-  
öffnung und Förderschnecke sowie Knetblock zwischen  
beiden Entgasungsöffnungen, Entgasung wird unter  
Normaldruck betrieben  
10 (zweiter Entgasungsabschnitt 6').
- Schuß 9+10: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit  
fördernder Schnecke  
(Austragszone 8, vorderer Teil).
- 15  
Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen  
(Austragszone 8, hinterer Teil).
- Der Schneckendurchmesser beträgt  $D = 58$  mm. Die Schnecke ist  
20 tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis  
 $D_{\text{Schnecke außen}}/D_{\text{Schnecke innen}}$  ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig  
ausgeführt.
- f) Extruderkonfiguration VI
- 25  
Es wurde ein Zweischneckenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner  
und Pfleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen auf-  
gebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:
- 30 Schuß 1: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosier-  
öffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von  
Fa. Werner und Pfleiderer versehen ist, und neutral-  
fördernder Schnecke  
(Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A,  
35 vorderer Teil).
- Schuß 2: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, mit fördernder  
Schnecke und einem Knetblock mit rückfördernder Stei-  
gung (Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A,  
40 hinterer Teil).
- Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Ent-  
wässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in  
Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förder-  
45 richtung), enthält als Staulemente eine kurze  
Kompressionszone mit einer Länge von 0,6 D, einen  
Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung;

der Abstand zwischen dem ersten Staulement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung beträgt 1,6 D (erster Abquetschabschnitt 3).

- 5 Schuß 4: Länge 4D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungs-  
öffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer  
liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die  
mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, enthält  
fördernde Schnecke und als Staulemente Knetblock und  
Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwi-  
schen dem ersten Staulement und der zugehörigen Ent-  
wässerungsöffnung beträgt 1,5 D  
(zweiter Abquetschabschnitt 3').
- 10
- 15 Schuß 5: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die  
mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und  
Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht  
wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde  
Elemente und Knetblöcke  
(Abschnitt 4, in dem die Schmelze des  
thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).
- 20
- Schuß 6: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem  
Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält  
(Plastifizierungsabschnitt 5).
- 25
- Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-  
öffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter  
Normaldruck betrieben  
(erster Entgasungsabschnitt 6).
- 30
- Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-  
öffnung und Förderschnecke, sowie Knetblock zwischen  
beiden Entgasungsöffnungen, Entgasung wird unter  
Normaldruck betrieben  
(zweiter Entgasungsabschnitt 6').
- 35
- Schuß 9: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Dosieröffnung, die  
mit einem Seitenextruder ZSK 25 oder ZSK 53 (je nach  
Durchsatz, von Fa. Werner und Pfleiderer) versehen  
ist; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde  
Elemente und Zahnmischelemente  
(weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C  
und/oder D zugeführt werden, vorderer Teil)
- 40
- 45

Schuß 10-12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke (Austragszone 8, vorderer Teil).

5 Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen (Austragszone 8, hinterer Teil).

Der Schneckendurchmesser beträgt  $D = 40$  mm. Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis  $D_{\text{Schnecke außen}}/D_{\text{Schnecke innen}}$  ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig ausgeführt.

g) Extruderkonfiguration VII

15 Es wurde ein Zweischneckenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner und Pfeleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen aufgebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

20 Schuß 1: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosieröffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von Fa. Werner und Pfeleiderer versehen ist, und neutralfördernder Schnecke (Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A).

25 Schuß 2: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, und fördernder Schnecke (Abquetschabschnitt 3, vorderer Teil).

30 Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als Staulemente Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten Staulement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung in Schuß 2 beträgt 3 D (Abquetschabschnitt 3, hinterer Teil).

35 Schuß 4: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfeleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).

- Schuß 5-6: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält (Plastifizierungsabschnitt 5).
- 5 Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (erster Entgasungsabschnitt 6).
- 10 Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, sowie Knetblock zwischen beiden Entgasungsöffnungen, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (zweiter Entgasungsabschnitt 6', vorderer Teil).
- 15 Schuß 9: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, Schnecke enthält fördernde Elemente und Knetblöcke (zweiter Entgasungsabschnitt 6', hinterer Teil)
- 20 Schuß 10-11: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnung, Schnecke mit Knetblöcken (Austragszone 8, vorderer Teil)
- 25 Schuß 12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke (Austragszone 8, mittlerer Teil).
- Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen (Austragszone 8, hinterer Teil).
- 30 Der Schneckendurchmesser beträgt  $D = 40$  mm. Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis  $D_{\text{Schnecke außen}}/D_{\text{Schnecke innen}}$  ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig ausgeführt.

35

40

45



## h) verwendete Polymerkomponenten

Als Elastomerkomponente A wurden die folgenden Pfropfkautschuke eingesetzt:

5

A-1: Pfropfpolymerisat aus 5 Stufen auf Basis von Methylmethacrylat bzw. n-Butylacrylat

10 Es wurde ein Pfropfpolymerisat aus 5 unterschiedlich "harten" bzw. "weichen" Stufen in Emulsion hergestellt. Im Einzelnen wurde verfahren wie beschrieben in der EP-A 512 333, Beispiel 1, Tabelle 1 auf S. 8.

- 15 1. Stufe (harter Kern): Methylmethacrylat + Ethylacrylat  
+ Alkylmethacrylat
2. Stufe (weiche erste Schale): n-Butylacrylat + Styrol  
+ Alkylmethacrylat
3. Stufe (harte zweite Schale): Methylmethacrylat  
+ Ethylacrylat + Allyl-  
20 methacrylat
4. Stufe (weiche dritte Schale): n-Butylacrylat + Styrol  
+ Allylmethacrylat
5. Stufe (harte vierte Schale): Methylmethacrylat + Ethyl-  
acrylat.

25

Das bei jeder Stufe zuerst genannte Monomere ist mengenmäßig das Hauptmonomere. Das ausgefällte Pfropfpolymerisat wurde abgesaugt und mittels einer Technikumszentrifuge bis auf den in den Tabellen angegebenen Wassergehalt entwässert.

30

A-2: Pfropfpolymerisat auf Basis von Butadien und n-Butylacrylat, gepfropft mit SAN

35 Eine Mischung von Vinylmethylether, n-Butylacrylat und Butadien wurde in Emulsion polymerisiert und der Latex agglomeriert (mittlere Teilchengröße  $d_{50}$ : 310 nm). Anschließend wurde mit einem Styrol-Acrylnitril-Gemisch pfropfpolymerisiert. Näheres ist der EP-A 62 901, S. 11.2.1-S.12, Z.14 (Bsp. 2) zu entnehmen, wobei das ausgefällte Pfropfpolymerisat abgesaugt und mittels einer Technikumszentrifuge  
40 bis auf den in den Tabellen angegebenen Wassergehalt entwässert wurde.

45

## A-3: Pfropfpolymerisat auf Basis von Butadien, gepfropft mit SAN

5 Butadien wurde in Emulsion polymerisiert, der erhaltene Latex  
agglomeriert, wobei ein Latex mit einer mittleren Teilchen-  
größe  $d_{50}$  von 238 nm entstand, und anschließend mit einem  
Gemisch von Styrol und Acrylnitril pfropfpolymerisiert.  
Näheres ist der DE-AS 24 27 960, Sp. 6, Z. 17 bis Sp. 7,  
Z. 27, zu entnehmen, wobei das ausgefällte Pfropfpolymerisat  
10 mittels einer Technikumszentrifuge bis auf den in den  
Tabellen angegebenen Wassergehalt entwässert wurde.

## A-4: Pfropfpolymerisat auf Basis von n-Butylacrylat, gepfropft mit SAN

15 n-Butylacrylat wurde mit einem Vernetzer in Emulsion zu einem  
Latex mit einem mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 123 nm  
polymerisiert. Auf diesem Latex wurde ein Styrol-Acrylnitril-  
Gemisch pfropfpolymerisiert. Näheres entnehme man der  
EP-A 450 485, S. 7, Z. 10-24 (Bsp. A), wobei durch Ab-  
20 schleudern bis auf den in den Tabellen angegebenen Wasser-  
gehalt entwässert wurde.

## A-5: Pfropfkautschuk auf Basis von n-Butylacrylat, gepfropft mit Styrol und SAN

25 n-Butylacrylat wurde mit einem Vernetzer in Emulsion in zwei  
Schritten zu einem Latex mit einem mittleren Teilchendurch-  
messer  $d_{50}$  von 410 nm polymerisiert. Auf diesen Latex wurde  
eine erste Stufe aus Polystyrol und eine zweite Stufe aus  
30 Styrol-Acrylnitril-Copolymer pfropfpolymerisiert. Bezüglich  
der Einzelheiten sei auf die DE-OS 31 49 358, S. 15, Z. 12  
bis S. 16, Z. 24, verwiesen, wobei durch Abschleudern bis  
auf den in den Tabellen angegebenen Wassergehalt entwässert  
wurde.

35 Als thermoplastische Polymere B wurden folgende Polymere  
verwendet:

## B-1: Polymethylmethacrylat

40 Ein Gemisch aus 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 Gew.-%  
Methylacrylat wurde in Suspension polymerisiert wie in  
EP-A 489 318, S.4, Z. 52 ff gemäß Beispiel 6 (Tabelle auf  
S. 7) beschrieben. Die Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN  
45 53726 bei 25°C, 0,26 Gew.-% in Chloroform) betrug 74 ml/g.

## B-2: Polymethylmethacrylat

- Ein Gemisch aus 96 Gew.-% Methylmethacrylat und 4 Gew.-% Methylacrylat wurde polymerisiert wie unter B-1 beschrieben.  
5 Die Viskositätszahl VZ (bestimmt wie bei B-1) betrug 56 ml/g.

## B-3: Styrol-Acrylnitril-Copolymeres

- 10 Eine Mischung aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril wurde nach dem Verfahren der kontinuierlichen Lösungspolymerisation hergestellt, wie es im Kunststoff-Handbuch, Hrg. Vieweg und Daumiller, Bd. V "Polystyrol", Hanser-Verlag München 1969, S. 122-124, beschrieben ist. Die Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53726 bei 25°C, 0,5 Gew.-% in  
15 Dimethylformamid) betrug 70 ml/g.

## B-4: Styrol-Acrylnitril-Copolymeres

- 20 Es wurde vorgegangen wie unter B-3 beschrieben, jedoch ein anderer Polymerisationsgrad eingestellt. Die Viskositätszahl (ermittelt wie bei B-3) betrug 100 ml/g.

## B-5: Styrol-Acrylnitril-Copolymeres

- 25 Eine Mischung aus 65 Gew.-% Styrol und 35 Gew.-% Acrylnitril wurde polymerisiert wie bei B-3 beschrieben. Die Viskositätszahl (ermittelt wie bei B-3) betrug 80 ml/g.

## B-6: Styrol-Acrylnitril-Copolymeres

- 30 Es wurde vorgegangen wie unter B-5 beschrieben, jedoch ein anderer Polymerisationsgrad eingestellt. Die Viskositätszahl (ermittelt wie bei B-3) betrug 60 ml/g.

- 35 B-7: identisch mit dem Copolymerisat aus  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril Komponente C-1.

B-8: identisch mit dem Polycarbonat Komponente C-3.

- 40 B-9: identisch mit dem Lösungs-ABS Komponente C-8.

Als weiteres Polymere C wurden die folgenden Polymerisate eingesetzt:

C-1: Copolymerisat aus  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril

5

Ein Copolymerisat aus 70 Gew.-%  $\alpha$ -Methylstyrol und 30 Gew.-% Acrylnitril wurde hergestellt wie für das Polymere B beschrieben. Die Viskositätszahl VZ (ermittelt wie bei B-3) betrug 56 ml/g.

10

C-2: Copolymerisat aus Ethylen/n-Butylacrylat/Kohlenmonoxid

15

Es wurde ein Copolymerisat aus etwa 55 Gew.-% Ethylen, etwa 15 Gew.-% Kohlenmonoxid und etwa 30 Gew.-% n-Butylacrylat verwendet, im Handel erhältlich als Elvaloy® HP-4051 (Fa. DuPont).

C-3: Polycarbonat

20

Es wurde ein handelsübliches Produkt auf Basis von Bisphenol A verwendet (Makrolon® R2800 von Fa. Bayer). Die Viskositätszahl (ermittelt nach DIN 53726 bei 23°C, 0,5 Gew.-% in Dichlormethan) betrug 61,4 ml/g.

25 C-4: Imidiertes Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid

30

Es wurde ein handelsübliches Produkt verwendet. Es bestand aus 58 mol-% Styrol und 42 mol-% Maleinsäureanhydrid, und war mit Anilin imidiert, so daß das Produkt 1 Gew.-% freie Maleinsäureanhydrid-Gruppen enthielt. Es wurde das Handelsprodukt Malekka® MS-NA (Fa. Denka Chemicals) verwendet. Seine mittlere Molmasse  $\bar{M}_w$  war 135000.

35 C-5: identisch mit dem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren Komponente B-6

C-6: identisch mit dem Polymethylmethacrylat Komponente B-2

40 C-7: identisch mit dem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren Komponente B-5

45 C-8: Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymeres, hergestellt durch Lösungspolymerisation (Lösungs-ABS), das Polymere enthielt 23,3 Gew.-% einpolymerisiertes Acrylnitril, 69,7 Gew.-% einpolymerisiertes Styrol und 7 Gew.-% Polybutadienkautschuk. Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  betrug 8,7  $\mu\text{m}$ .

- C-9: Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymeres, hergestellt durch Lösungspolymerisation (Lösungs-ABS), das Polymere enthielt 22,8 Gew.-% einpolymerisiertes Acrylnitril, 70,7 Gew.-% einpolymerisiertes Styrol und 7 Gew.-% Polybutadienkautschuk.  
5 Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  betrug 9  $\mu\text{m}$ .

Als Zusatzstoffe D wurden verwendet:

- 10 D-1: Tris(nonylphenyl)phosphit (TNPP). Es wurde das Produkt Irgafos® TNPP (Fa. Ciba-Geigy) verwendet.

D-2: Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat. Es wurde das Produkt Irganox® 1076 (Fa. Ciba-Geigy) verwendet.

15

D-3: Farbstoff-Masterbatch, enthaltend 20 Gew.-% Ruß und 80 Gew.-% des Styrol-Acrylnitril-Copolymeren Komponente B-1.

20

D-4: Stabilisator-Masterbatch, enthaltend 1 Gew.-% Bis(2,4-di-tert.butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit (Produkt Ultrinox® 626 von Fa. General Electric Plastics), 1 Gew.-% Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Produkt Irganox® 1076 von Fa. Ciba-Geigy) und 98 Gew.-% des Polymethylmethacrylates Komponente B-1.

25

- 30 D-5: Stabilisator-Masterbatch, enthaltend 10 Gew.-% eines sterisch gehindertenamins (Produkt Uvinul® 4050H von Fa. BASF), 10 Gew.-% Ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat (Produkt Uvinul® 3035 von Fa. BASF) und 80 Gew.-% des Polymethylmethacrylates Komponente B-1.

D-6: Copolymeres aus Methylmethacrylat, Styrol und Maleinsäureanhydrid.

35

Es wurde ein handelsübliches Produkt aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% Styrol und 10 Gew.-% Maleinsäureanhydrid verwendet (Plexiglas® HW 55 von Fa. Röhm oder Degalan® HT 120 von Fa. Degussa).

40

D-7: Masterbatch, enthaltend 5 Gew.-% 1,1,3-Tri(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert. butyl(phenyl)butan, 10 Gew.-%  $\beta,\beta'$ -Thiodipropionsäuredilaurylester, und 85 Gew.-% des Styrol-Acrylnitril-Copolymeren Komponente B-5.

45

## D-8: Diisodecylphthalat

Die als feuchtes Pulver vorliegenden Komponenten A wurde dem Extruder über eine Feststoffdosiereinrichtung ESB-45, die  
5 Schmelzen der thermoplastischen Polymeren B mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfleiderer) zugeführt.  
Die Komponenten C und/oder D lagen als Pulver oder Granulat vor und wurden ebenfalls mittels eines Seitenextruders (ZSK 53 oder ZSK 25 des gleichen Herstellers) oder einer Granulatdosierung in  
10 den Extruder eingebracht. Die flüssigen Komponenten D-1 und D-8 wurden mit einer Pumpe zugeführt.

Aus den Komponenten B-5 und D-2 wurde eine Mischung D\* hergestellt, enthaltend 95 Gew.-% B-1 und 5 Gew.-% D-2. Diese  
15 Mischung wurde gleichfalls mit einem Seitenextruder (ZSK 25) in den Extruder gegeben.

## i) Messungen

20 Gemessen wurden der Wasseraustrag und der Kautschukaustrag in der ersten und zweiten Abquetschzone sowie die Strangfeuchte des austretenden Endproduktes. Diese Messungen wurden gravimetrisch vorgenommen.

25 Die als Dampf ausgetretene Wassermenge wurde durch Differenzbildung des anfänglichen Restwassergehaltes und der Summe des ausgetretenen flüssigen Wassers berechnet.

\*Aus den Austrägen an Wasser, Dampf und Kautschuk in kg/h wurden  
30 Prozentanteile berechnet. Die angegebenen %-Werte sind Gew.-% und beziehen sich für Wasser und Dampf auf den Wassergehalt des dem Extruder zugeführten Kautschuks (mit \* markierte Zeile), der gleich 100 gesetzt wurde, und für Kautschuk auf die zugeführte Menge des feuchten Kautschuks (mit \*\* markierte Zeile), die  
35 gleich 100 gesetzt wurde. Die Strangfeuchte ist auf das erhaltene Endprodukt bezogen.

40

45

Tabelle 1 - Extruderkonfiguration I

|    | Beispiel  | I-1                      | I-2                      | I-3                      |
|----|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-1<br>37<br>55,6<br>1   | A-1<br>37<br>53,9<br>1   | A-1<br>37<br>57,2<br>1   |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-2<br>43,1<br>5         | B-1<br>44,2<br>5         | B-1<br>42,0<br>5         |
|    | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                              |                          |                          |                          |
| 15 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)                 |                          | D-4<br>2,0<br>1<br>GD    | D-5<br>2,4<br>1<br>GD    |
| 20 | Extruder:<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 5-12 [°C]                  | 300<br>250               | 300<br>250               | 300<br>250               |
|    | Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)             | 11,2 = 54 %<br>1,3 = 2 % | 11,9 = 60 %<br>1,3 = 2 % | 12,7 = 60 %<br>1,4 = 2 % |
| 25 | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)  | 9,2 = 45 %               | 7,8 = 39 %               | 8,3 = 39 %               |
|    | Strangfeuchte [Gew.-%]  | 0,2                      | 0,2                      | 0,2                      |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

30 2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

3) GD Granulatdosierung

35

40

45

Tabelle 2 - Extruderkonfiguration II

|    | Beispiel  | II-1                    | II-2                    | II-3                    |
|----|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-2<br>28<br>26,0<br>1  | A-2<br>28<br>26,0<br>1  | A-2<br>28<br>26,0<br>1  |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-3<br>79<br>5          | B-6<br>79<br>5          | B-4<br>79<br>5          |
|    | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                              | -                       | -                       | -                       |
| 15 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)                 | D-7<br>3<br>9<br>SE     | D-7<br>3<br>9<br>SE     | D-7<br>3<br>9<br>SE     |
| 20 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 5-12 [°C]  | 300<br>250              | 300<br>250              | 300<br>250              |
|    | Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)             | 2,0 = 27 %<br>0,4 = 2 % | 1,9 = 26 %<br>0,5 = 2 % | 2,7 = 37 %<br>0,6 = 2 % |
| 25 | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)  | 5,3 = 73 %              | 5,4 = 74 %              | 4,6 = 63 %              |
|    | Strangfeuchte [Gew.-%]  | < 0,1                   | < 0,1                   | < 0,1                   |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

30 2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

3) SE Seitenextruder

35

40

45



Fortsetzung Tabelle 2

|    | Beispiel  | II-4   | II-5   | II-6   |
|----|---|--|--|--|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr.   | A-4<br>34<br>49,3<br>1   | A-3<br>28<br>34,7<br>1   | A-2<br>21<br>25,0<br>1   |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.   | B-6<br>40<br>5   | B-6<br>75<br>5   | B-4<br>25<br>5   |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)   | C-5<br>8<br>9<br>SE  | -  | C-6<br>18<br>9<br>SE   |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)   | D-3<br>8<br>9<br>SE  | D-8<br>2<br>10<br>DP   | -  |
| 25 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 5-12 [°C]<br><br>Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)<br><br>Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)<br>Strangfeuchte [Gew.-%] | 300<br>250<br><br>9,1 = 54 %<br>0,5 = 1 %<br><br>7,5 = 45 %<br>0,2 | 300<br>250<br><br>3,4 = 35 %<br>0,7 = 2 %<br><br>6,2 = 64 %<br>0,2 | 300<br>250<br><br>2,2 = 42 %<br>0,3 = 1 %<br><br>3,0 = 57 %<br>0,1 |

- 30 1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100  
 2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100  
 3) SE Seitenextruder, DP Dosierpumpe

35

40

45

Fortsetzung Tabelle 2

|    | Beispiel  | II-7   | II-8   | II-9   |
|----|---|--|--|--|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr.   | A-3<br>29<br>32,0<br>1   | A-4<br>33<br>44,7<br>1   | A-3<br>29<br>42,4<br>1   |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.   | B-7<br>43<br>5   | B-8<br>60<br>5   | B-5<br>50<br>5   |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)   | C-5 C-3<br>9 30<br>9 9<br>SE SE                                      | C-5<br>10<br>9<br>SE   | C-4<br>20<br>9<br>SE   |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)   | D-6<br>3<br>1<br>GD  | D-7<br>3<br>9<br>SE  | D-7<br>3<br>9<br>SE  |
| 25 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 5-12 [°C]<br><br>Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)<br><br>Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)<br>Strangfeuchte [Gew.-%] | 300<br>250<br><br>4,2 = 45 %<br>0,8 = 3 %<br><br>5,1 = 55 %<br>< 0,1 | 300<br>250<br><br>7,2 = 49 %<br>1,0 = 2 %<br><br>7,4 = 50 %<br>0,2 | 300<br>250 <sup>4)</sup><br><br>6,2 = 50 %<br>0,9 = 2 %<br><br>6,1 = 50 %<br>< 0,1 |

30 1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

3) SE Seitenextruder, GD Granulatdosierung

4) Extruder (Hauptextruder) ab Schuß 9: 280°C, Seitenextruder: 280°C

35

40

45

Tabelle 3 - Extruderkonfiguration III

|    | Beispiel   | III-1                   | III-2   | III-3                    |
|----|--|-------------------------|---|--------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr.              | A-3<br>29<br>46,0<br>1  | A-3<br>29<br>38,0<br>1  | A-5<br>30<br>50,0<br>1   |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                                  | B-6<br>32<br>6          | B-5<br>50<br>6  | B-5<br>46<br>6           |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 7)                        | C-1<br>16<br>10<br>SE   | -   | -                        |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 7)                              | -                       | D-1 D* <sup>5)</sup><br>0,4 4,0 <sup>6)</sup><br>11 10<br>DP SE | D-3<br>10<br>10<br>SE    |
| 25 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 6-12 [°C]               | 300<br>250              | 300<br>250  | 300<br>250               |
|    | 1. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] <sup>1)</sup><br>Austrag Kautschuk [kg/h] <sup>2)</sup> | 3,5 = 26 %<br>0,7 = 2 % | 2,5 = 23 %<br>0,9 = 2 %   | 9,4 = 63 %<br>1,1 = 2 %  |
|    | 2. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] <sup>1)</sup><br>Austrag Kautschuk [kg/h] <sup>2)</sup> | 2,7 = 20 %<br>0,4 = 1 % | 3,2 = 29 %<br>0,2 = 1 %   | 0,2 = 1 %<br><0,1 = <1 % |
|    | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] <sup>1)</sup>  | 7,1 = 53 %              | 5,2 = 47 %  | 5,4 = 36 %               |
| 30 | Strangfeuchte [Gew.-%]   | < 0,1                   | 0,1   | 0,2                      |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

5) D\* ist eine Mischung aus B-5 und D-2

35 6) Zufuhr der Mischung, entspricht 3,8 kg/h B-5 und 0,2 kg/h D-2

7) SE Seitenextruder, DP Dosierpumpe

40

45

Fortsetzung Tabelle 3

|    | Beispiel  | III-4                     | III-5                   | III-6                   |
|----|---|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%] *<br>Zufuhr [kg/h] **<br>in Schuß Nr. | A-5<br>35<br>63,0<br>1    | A-2<br>34<br>48,3<br>1  | A-2<br>34<br>47,4<br>1  |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                       | B-5<br>10<br>6            | B-5<br>30<br>6          | B-5<br>30<br>6          |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)             | C-2<br>6<br>1<br>GD       | C-1<br>12<br>10<br>SE   | C-1<br>12<br>10<br>SE   |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)                   |                           |                         | D-3<br>7,3<br>10<br>SE  |
| 20 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 6-12 [°C]    | 300<br>250                | 300<br>250              | 300<br>250              |
| 25 | 1. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)            | 15,6 = 71 %<br>1,7 = 3 %  | 6,0 = 37 %<br>0,9 = 2 % | 5,7 = 35 %<br>0,8 = 2 % |
| 25 | 2. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)            | 0,2 = <1 %<br><0,1 = <1 % | 6,1 = 37 %<br>0,7 = 1 % | 5,5 = 34 %<br>0,8 = 2 % |
| 30 | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)<br>Strangfeuchte [Gew.-%]                    | 6,2 = 28 %<br>0,2         | 4,1 = 25 %<br>< 0,1     | 4,7 = 29 %<br>0,1       |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

3) SE Seitenextruder, GD Granulatdosierung

35

40

45

Fortsetzung Tabelle 3

|    | Beispiel  | III-7                   | III-8                                | III-9                   |
|----|---|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-3<br>29<br>61,3<br>1  | A-3<br>29<br>42,0<br>1               | A-3<br>29<br>41,0<br>1  |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-6<br>38<br>6          | B-6<br>70<br>6                       | B-6<br>46<br>6          |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)           | C-7<br>20<br>10<br>SE   |                                      | C-1<br>12<br>10<br>SE   |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)                 | D-8<br>0,5<br>11<br>DP  | D-3 D-8<br>3,0 0,7<br>10 11<br>SE DP | D-7<br>3,0<br>10<br>SE  |
| 25 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 6-12 [°C]  | 300<br>250              | 300<br>250                           | 300<br>250              |
|    | 1. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 5,4 = 30 %<br>1,0 = 2 % | 3,5 = 29 %<br>0,7 = 2 %              | 5,0 = 42 %<br>0,3 = 1 % |
|    | 2. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 3,3 = 19 %<br>0,5 = 1 % | 1,7 = 14 %<br>0,2 = 1 %              | 0,1 = 1 %<br><0,1 = 1 % |
|    | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)  | 9,0 = 51 %              | 6,8 = 56 %                           | 6,8 = 57 %              |
| 30 | Strangfeuchte [Gew.-%]  | 0,2                     | 0,2                                  | <0,1                    |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

3) SE Seitenextruder, DP Dosierpumpe

35

40

45

Fortsetzung Tabelle 3

|    | Beispiel  | III-10                               |
|----|---|--------------------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-3<br>30<br>40,0<br>1               |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-6<br>38<br>6                       |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)           | C-5<br>20<br>10<br>SE                |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)                 | D-3 D-8<br>2,7 0,6<br>10 11<br>SE DP |
| 25 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 6-12 [°C]  | 300<br>250                           |
| 30 | 1. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 3,4 = 28 %<br>0,2 = 1 %              |
|    | 2. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 1,5 = 13 %<br><0,1 = <1 %            |
|    | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)  | 7,1 = 59 %                           |
|    | Strangfeuchte [Gew.-%]  | <0,1                                 |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

3) SE Seitenextruder, DP Dosierpumpe

35

40

45

Tabelle 4 - Extruderkonfiguration IV

|    | Beispiel  | IV-1                    | IV-2                     | IV-3                     |
|----|---|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-3<br>30<br>45,2<br>1  | A-3<br>30<br>45,2<br>1   | A-3<br>30<br>45,2<br>1   |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-6<br>35,2<br>5        | B-6<br>17,6<br>5         | B-6<br>32,5<br>5         |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)           | -<br>-<br>-<br>-        | C-5<br>17,6<br>9<br>SE   | C-5<br>32,5<br>9<br>SE   |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)                 | -<br>-<br>-<br>-        | -<br>-<br>-<br>-         | -<br>-<br>-<br>-         |
| 20 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 5-12 [°C]  | 300<br>240              | 300<br>240               | 300<br>240               |
| 25 | 1. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 4,9 = 36 %<br>0,3 = 1 % | 5,3 = 39 %<br>0,2 = <1 % | 6,8 = 50 %<br>0,2 = <1 % |
| 25 | 2. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 0<br>0                  | 0<br>0                   | 0<br>0                   |
| 30 | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)<br>Strangfeuchte [Gew.-%]                  | 8,6 = 63 %<br><0,1      | 8,2 = 61 %<br><0,1       | 6,7 = 49 %<br><0,1       |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

3) SE Seitenextruder

35

40

45

Forts. Tabelle 4 - Extruderkonfiguration IV

|    | Beispiel  | IV-4                    | IV-5                    | IV-6                    |
|----|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-3<br>30<br>45,2<br>1  | A-3<br>30<br>45,2<br>1  | A-3<br>30<br>37,6<br>1  |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-6<br>45<br>5          | B-5<br>40<br>5          | B-5<br>15<br>5          |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)           | C-5<br>45<br>9<br>SE    | C-3<br>30<br>9<br>SE    | C-3<br>60<br>9<br>SE    |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)                 |                         |                         |                         |
| 20 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 5-12 [°C]  | 300<br>240              | 300<br>240              | 300<br>240              |
| 25 | 1. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 5,6 = 36 %<br>0,2 = 1 % | 6,1 = 45 %<br>0,3 = 1 % | 4,7 = 42 %<br>0,2 = 1 % |
| 25 | 2. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 0<br>0                  | 0<br>0                  | 0<br>0                  |
| 30 | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)<br>Strangfeuchte [Gew.-%]                  | 9,7 = 63 %<br><0,1      | 7,4 = 55 %<br><0,1      | 6,6 = 59 %<br><0,1      |

- 1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100  
 2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100  
 3) SE Seitenextruder

35

40

45



Tabelle 5 - Extruderkonfiguration V

|    | Beispiel  | V-1                       | V-2                       |
|----|---|---------------------------|---------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-3<br>34,9<br>159,1<br>1 | A-3<br>30,0<br>157,1<br>1 |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-5<br>124,2<br>5         | B-5<br>124,2<br>5         |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch              | -                         | -                         |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch                    | -                         | -                         |
| 20 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 5-10 [°C]  | 285<br>250                | 285<br>250                |
| 25 | 1. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 25,0 = 45%<br>7,9 = 5%    | 9,9 = 21 %<br>2,5 = 2 %   |
| 25 | 2. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 7,9 = 14%<br>2,4 = 2%     | 5,4 = 11%<br>0,1 = <1%    |
| 30 | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)<br>Strangfeuchte [Gew.-%]                  | 22,6 = 41 %<br><0,1       | 31,8 = 67 %<br><0,1       |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

35

40

45

Tabelle 6 - Extruderkonfiguration VI

|    | Beispiel  | VI-1                     | VI-2                     | VI-3                     |
|----|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-3<br>30<br>42,1<br>1   | A-3<br>25<br>42,1<br>1   | A-3<br>25<br>42,1<br>1   |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-6<br>90<br>5           | B-6<br>38,2<br>5         | B-6<br>32,9<br>5         |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)           |                          | C-5<br>72<br>9<br>SE     | C-5<br>53,5<br>9<br>SE   |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)                 |                          |                          |                          |
| 25 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 6-12 [°C]  | 300<br>240               | 300<br>240               | 300<br>240               |
| 30 | 1. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 4,2 = 33 %<br>0,1 = <1 % | 3,7 = 35 %<br>0,1 = <1 % | 3,6 = 34 %<br>0,1 = <1 % |
|    | 2. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 0<br>0                   | 0<br>0                   | 0<br>0                   |
|    | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)  | 8,4 = 67 %               | 6,8 = 64 %               | 6,9 = 65 %               |
|    | Strangfeuchte [Gew.-%]  | 0,1                      | < 0,1                    | < 0,1                    |

- 1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100  
 2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100  
 3) SE Seitenextruder

Forts. Tabelle 6 - Extruderkonfiguration VI

|    | Beispiel                      | VI-4       | VI-5       | VI-6       |
|----|-------------------------------|------------|------------|------------|
| 5  | Elastomerkomponente A         |            |            |            |
|    | Art                           | A-3        | A-3        | A-3        |
|    | Wassergehalt [Gew.-%]*        | 25         | 25         | 25         |
|    | Zufuhr [kg/h]**               | 42,1       | 32,3       | 35,1       |
|    | in Schuß Nr.                  | 1          | 1          | 1          |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B |            |            |            |
|    | Art                           | B-6        | B-9        | B-6        |
|    | Zufuhr [kg/h]                 | 38,2       | 30,8       | 30,8       |
|    | in Schuß Nr.                  | 5          | 5          | 5          |
| 15 | weiteres Polymeres C          |            |            |            |
|    | Art                           | C-5        | C-8        | C-8        |
|    | Zufuhr [kg/h]                 | 31,8       | 46,2       | 46,2       |
|    | in Schuß Nr.                  | 9          | 9          | 9          |
|    | Zufuhr durch 3)               | SE         | SE         | SE         |
| 20 | Zusatzstoffe D                |            |            |            |
|    | Art                           |            |            |            |
|    | Zufuhr [kg/h]                 |            |            |            |
|    | in Schuß Nr.                  |            |            |            |
|    | Zufuhr durch 3)               |            |            |            |
| 20 | Extruder (Hauptextruder):     |            |            |            |
|    | Drehzahl [min <sup>-1</sup> ] | 300        | 300        | 300        |
|    | Temperatur Schuß 6-12 [°C]    | 240        | 240        | 240        |
| 25 | 1. Abquetschabschnitt         |            |            |            |
|    | Austrag Wasser [kg/h] 1)      | 3,5 = 33 % | 4,4 = 54 % | 3,2 = 36 % |
|    | Austrag Kautschuk [kg/h] 2)   | 0,1 = <1 % | 0,5 = 2 %  | 0,3 = 1 %  |
| 25 | 2. Abquetschabschnitt         |            |            |            |
|    | Austrag Wasser [kg/h] 1)      | 0          | 0          | 0          |
|    | Austrag Kautschuk [kg/h] 2)   | 0          | 0          | 0          |
| 30 | Entgasungsabschnitte          |            |            |            |
|    | Dampfaustrag [kg/h] 1)        | 7,0 = 67 % | 3,7 = 46 % | 5,6 = 64 % |
|    | Strangfeuchte [Gew.-%]        | < 0,1      | 0,1        | < 0,1      |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

3) SE Seitenextruder

35

40

45

Forts. Tabelle 6 - Extruderkonfiguration VI

|    | Beispiel  | VI-7                    | VI-8                    | VI-9                    |
|----|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-3<br>25<br>42,1<br>1  | A-3<br>25<br>42,1<br>1  | A-3<br>25<br>42,1<br>1  |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-9<br>50<br>5          | B-9<br>30,8<br>5        | B-6<br>30,8<br>5        |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)           | C-9<br>50<br>9<br>SE    | C-8<br>46,2<br>9<br>SE  | C-8<br>46,2<br>9<br>SE  |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)                 |                         |                         |                         |
| 20 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 6-12 [°C]  | 300<br>240              | 300<br>240              | 300<br>240              |
| 25 | 1. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 5,3 = 50 %<br>1,6 = 4 % | 5,9 = 56 %<br>1,7 = 4 % | 4,2 = 40 %<br>1,1 = 3 % |
| 25 | 2. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)          | 0<br>0                  | 0<br>0                  | 0<br>0                  |
| 30 | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)<br>Strangfeuchte [Gew.-%]                  | 5,2 = 49 %<br>0,2       | 4,6 = 43 %<br>0,2       | 6,3 = 60 %<br>0,2       |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

3) SE Seitenextruder

35

40

45

Tabelle 7 - Extruderkonfiguration VII

|    | Beispiel   | VII-1                   | VII-2                   | VII-3                   |
|----|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr.              | A-3<br>30<br>34,6<br>1  | A-3<br>30<br>34,6<br>1  | A-3<br>30<br>34,6<br>1  |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                                  | B-6<br>76,3<br>4        | B-6<br>76,3<br>4        | B-6<br>76,3<br>4        |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch                           | -<br><br><br><br>       | -<br><br><br><br>       | -<br><br><br><br>       |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch                                 | -<br><br><br><br>       | -<br><br><br><br>       | -<br><br><br><br>       |
| 25 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 4 - 12 [°C]             | 260<br>240              | 240<br>240              | 220<br>240              |
|    | 1. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] <sup>1)</sup><br>Austrag Kautschuk [kg/h] <sup>2)</sup> | 4,9 = 47 %<br>0,6 = 2 % | 4,9 = 47 %<br>0,5 = 1 % | 5,1 = 49 %<br>0,6 = 2 % |
|    | 2. Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] <sup>1)</sup><br>Austrag Kautschuk [kg/h] <sup>2)</sup> | 0<br>0                  | 0<br>0                  | 0<br>0                  |
|    | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] <sup>1)</sup>  | 5,5 = 52 %              | 5,5 = 52 %              | 5,2 = 51 %              |
| 30 | Strangfeuchte [Gew.-%]   | 0,1                     | 0,1                     | 0,1                     |

1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

35

40

45

Forts. Tabelle 7 - Extruderkonfiguration VII

|    | Beispiel  | VII-4                   | VII-5                   | VII-6                   |
|----|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-3<br>30<br>34,6<br>1  | A-3<br>30<br>34,6<br>1  | A-3<br>30<br>34,6<br>1  |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-6<br>71,3<br>4        | B-6<br>76,3<br>4        | B-6<br>71,3<br>4        |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)           | C-6<br>5<br>1<br>GD     | -                       | C-6<br>5<br>1<br>GD     |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch 3)                 | -                       | -                       | -                       |
| 20 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 4-12 [°C]  | 220<br>240              | 300<br>240              | 300<br>240              |
| 25 | Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)             | 4,1 = 39 %<br>0,5 = 1 % | 4,2 = 40 %<br>0,5 = 1 % | 5,0 = 48 %<br>0,6 = 2 % |
| 25 | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)  | 6,3 = 61 %              | 6,2 = 60 %              | 5,3 = 51 %              |
|    | Strangfeuchte [Gew.-%]  | 0,1                     | 0,1                     | 0,1                     |

- 1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100  
 30 2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100  
 3) GD Granulatdosierung

35

40

45

Forts. Tabelle 7 - Extruderkonfiguration VII

|    | Beispiel  | VII-7                   |
|----|---|-------------------------|
| 5  | Elastomerkomponente A<br>Art<br>Wassergehalt [Gew.-%]*<br>Zufuhr [kg/h]**<br>in Schuß Nr. | A-3<br>30<br>34,6<br>1  |
| 10 | thermoplastisches Polymeres B<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.                     | B-6<br>76,3<br>4        |
| 15 | weiteres Polymeres C<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch              | -                       |
| 20 | Zusatzstoffe D<br>Art<br>Zufuhr [kg/h]<br>in Schuß Nr.<br>Zufuhr durch                    | -                       |
| 25 | Extruder (Hauptextruder):<br>Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]<br>Temperatur Schuß 4-12 [°C]  | 280<br>240              |
|    | Abquetschabschnitt<br>Austrag Wasser [kg/h] 1)<br>Austrag Kautschuk [kg/h] 2)             | 3,7 = 36 %<br>0,4 = 1 % |
|    | Entgasungsabschnitte<br>Dampfaustrag [kg/h] 1)  | 6,6 = 63 %              |
|    | Strangfeuchte [Gew.-%]  | <0,1                    |

- 1) %-Werte bezogen auf Zeile \* = 100.  
2) %-Werte bezogen auf Zeile \*\* = 100

Die 46 Beispiele belegen die Vielseitigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es wurden fünf verschiedene Elastomerkomponenten A, neun verschiedene thermoplastische Polymere B, neun verschiedene weitere Polymere C und acht verschiedene Zusatzstoffe D in den unterschiedlichsten Kombinationen eingesetzt, wodurch schlagzäh modifizierte Thermoplasten bzw. Polymerblends verschiedenster Art hergestellt wurden.

In den Beispielen wurden 26 Gew.-% (Bsp. II-2) bis 74 Gew.-% (Bsp. III-5, Summe aus beiden Abquetschabschnitten) des anfänglich im teilentwässerten Kautschuk enthaltenen Restwassers in den Abquetschabschnitten als flüssiges Wasser entfernt. Das arithmetische Mittel über alle 46 Beispiele des in den Abquetschabschnitten entfernten Restwassers betrug 46 Gew.-%. Der an 100 Gew.-% fehlende Anteil wurde (bis auf die geringe Strangfeuchte von maximal 0,2 Gew.-%) in den Entgasungsabschnitten als

Dampf entfernt. Die bei der Summe von Austrag an abgequetschtem Wasser plus Dampfaustrag an 100 Gew.-% fehlenden Prozente sind überwiegend auf Rundungsungenauigkeiten zurückzuführen.

- 5 Der Kautschukaustrag ist mit durchschnittlich ca. 2 Gew.-% und maximal etwa 5 Gew.-% der Menge des feuchten Kautschuks (Bsp. V-1) gering.

Die Beispiele belegen die Flexibilität des Verfahrens auch bezüglich des Durchsatzes. Die Mengenströme der einzelnen Komponenten konnten in einem weiten Bereich variiert werden:

- Elastomerkomponente A: 25,0 kg/h (Bsp. II-6) bis 159,1 kg/h (Bsp. V-1),
- thermoplastisches Polymeres B: 10 kg (Bsp. III-4) bis 124,2 kg/h (Bsp. V-1 und V-2),
- 15 - weitere Polymere C: 5 kg/h (Bsp. VII-4 und VII-6) bis 60 kg/h (Bsp. IV-6),
- Zusatzstoffe D: 0,5 kg/h (Bsp. III-7) bis 8 kg/h (Bsp. II-4).

- 20 Insbesondere ließen sich sowohl Produkte mit geringem Elastomergehalt als auch Produkte mit hohem Elastomergehalt herstellen.

Die einzelnen Komponenten konnten in verschiedenen Schüssen dem Extruder zugeführt werden: In den Beispielen wurde

- 25
- Komponente B in Schuß 4 (Bsp. VII), in Schuß 5 (Bsp. I, II, IV, V, VI), oder in Schuß 6 (Bsp. III);
  - Komponente C in Schuß 1 (Bsp. III-4, VII-4, VII-6), in
  - Schuß 9 (Bsp. II-4, II-6 bis II-9, IV-2 bis IV-6, VI-2 bis

30 VI-9, oder in Schuß 10 (Bsp. III-1, III-5 bis III-7, III-9, III-10);

  - Komponente D in Schuß 1 (Bsp. I-2, I-3, II-7, III-3), in
  - Schuß 9 (Bsp. II-1 bis II-4, II-8, II-9), in Schuß 10
  - (Bsp. II-5, III-6, III-9), in Schuß 11 (Bsp. III-7) oder in

35 Schuß 10 und 11 (Bsp. III-2, III-8, III-10)

zugeführt. Der Ort der Zufuhr war demnach gleichfalls variabel.

- Für das Verfahren wurden Extruder mit verschiedenen Schnecken-
- 40 durchmessern (40 mm und 58 mm) eingesetzt. Die Schneckendrehzahl wurde gleichfalls variiert und wurde in den Beispielen zwischen 300 min<sup>-1</sup> und 220 min<sup>-1</sup> eingestellt: 300 min<sup>-1</sup>, 285 min<sup>-1</sup> (Bsp. V), 220 bis 300 min<sup>-1</sup> (Bsp. VII).



Der Extruder konnte auch mit einem "trockenen" zweiten Abquetschabschnitt (kein Wasseraustrag) problemlos betrieben werden (Bsp. IV, VI, VII).

- 5 Der Extruder konnte in jeder seiner sieben Konfigurationen über lange Zeit störungsfrei betrieben werden. Dabei wurden - bei wechselnden Produkten - Extruderlaufzeiten von mehreren hundert Stunden erreicht, in denen der Extruder störungsfrei arbeitete.

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten  
5 Thermoplasten oder schlagzäh modifizierte Thermoplaste  
enthaltende Polymerblends, wobei die Thermoplasten bzw.  
die Polymerblends
- A) 5 bis 95 Gew.-% mindestens einer wasserfeuchten, bis zu  
10 60 Gew.-% Restwasser enthaltenden Elastomerkomponente A,
- B) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Poly-  
meren B,
- 15 C) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines weiteren Polymeren C,  
und
- D) 0 bis 70 Gew.-% Zusatzstoffe D
- 20 enthalten,
- durch Vermischen der Elastomerkomponente A mit dem thermo-  
plastischen Polymeren B sowie, sofern vorhanden, dem weiteren  
Polymeren C und, sofern vorhanden, den Zusatzstoffen D  
25 in einer Schneckenmaschine unter mechanischer Entwässerung  
der Elastomerkomponente A, dadurch gekennzeichnet,
- daß man die Komponenten A, B, C und D einem Extruder mit min-  
destens zwei gleichsinnig oder gegensinnig rotierenden  
30 Schnecken mit einem Schneckendurchmesser  $D_{\text{Schnecke}}$  zuführt, wo-  
bei der Extruder in Förderrichtung (stromabwärts) im wesent-  
lichen aus
- mindestens einem Dosierabschnitt, in den mittels einer  
35 Dosiereinrichtung die Elastomerkomponente A dem Extruder  
zugeführt wird,
- mindestens einem der Entwässerung der Elastomer-  
komponente A dienenden Abquetschabschnitt, der mindestens  
40 ein Staulement, sowie jeweils mindestens eine zugehörige  
Entwässerungsöffnung, die sich in einem Abstand von  
mindestens einem Schneckendurchmesser  $D_{\text{Schnecke}}$  vor dem  
(ersten) Staulement stromaufwärts befindet, enthält,

45

Zeichn.

- mindestens einem Zufuhrabschnitt, in dem das thermoplastische Polymere B als Schmelze in den Extruder eingeführt wird,
  - 5 - mindestens einem mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehenen Plastifizierungsabschnitt,
  - mindestens einem mit mindestens einer Entgasungsöffnung versehenen Entgasungsabschnitt, in dem das restliche  
10 Wasser als Dampf entfernt wird, und
  - einer Austragszone
- aufgebaut ist,
- 15
- daß das aus den Entwässerungsöffnungen austretende Wasser teilweise oder vollständig in flüssiger Phase vorliegt, und
- daß die Komponenten C und/oder D gemeinsam oder getrennt
- 20 voneinander entweder mit der Komponente A und/oder B zusammen oder getrennt von A und B einem oder mehreren der genannten Extruderabschnitte zugeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
25 Extruder ein Zweischnellenextruder mit gleichsinnig rotierenden Schnecken ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
30 der Extruder zwischen dem letzten Entgasungsabschnitt und der Austragszone einen weiteren Abschnitt aufweist, in den mittels mindestens einer Dosiereinrichtung die Komponenten C und/oder D gemeinsam oder getrennt voneinander dem Extruder zugeführt werden, und daß dieser weitere Abschnitt mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehen ist.
- 35
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dosiereinrichtung für die Komponenten C und/oder D ein Extruder ist.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragszone durch einen Düsenkopf und eine in Förderrichtung betrachtet vor dem Düsenkopf befindliche Vorrichtung zur Schmelzefiltration abgeschlossen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich hinter dem Düsenkopf eine Vorrichtung zur Schmelzegr granulierung befindet.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Schmelzegr granulierung unter Wasser betrieben wird (Unterwassergranulierung).
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den Abquetschabschnitten als Entwässerungsöffnungen keine Seihergehäuse verwendet werden.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder in den Dosierabschnitten für die Elastomerkomponente A und in den Abquetschabschnitten nicht beheizt wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder stromabwärts im Bereich hinter dem Zufuhrabschnitt für die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B und vor dem Ende des Extruders mindestens einen weiteren Zufuhrabschnitt für die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B aufweist.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sich der weitere Zufuhrabschnitt für die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zwischen dem letzten Entgasungsabschnitt und der Austragszone, oder in der Austragszone, befindet.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in den Entgasungsabschnitten die Entgasungsöffnungen seitlich am Extruder angeordnet sind.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten C und/oder D dem Extruder auch im Entlüftungsabschnitt zugeführt werden.
- 35 14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten C und/oder D dem Extruder auch in dem Abschnitt, in dem das thermoplastische Polymere B in den Extruder eingeführt wird, zugeführt werden.
- 40 15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten C und/oder D dem Extruder auch im Dosierabschnitt zugeführt werden.
- 45

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schnecken des Zweischneckenextruders zweigängig sind.
17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten C und/oder D dem Extruder im Entgasungsabschnitt und/oder in einem weiteren Abschnitt, der sich unmittelbar vor der Austragszone befindet, zugeführt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Schnecken des Extruders ein Gangtiefenverhältnis  $D_{\text{Schnecke außen}}/D_{\text{Schnecke innen}}$  von 1,2 bis 1,8 aufweisen.
19. Verfahren nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder bei einer Schneckendrehzahl von 50 bis 1200  $\text{min}^{-1}$  und mittleren Schergeschwindigkeiten, bezogen auf die halbe Ganghöhe der Schnecke, von 15 bis 450  $\text{s}^{-1}$  betrieben wird.
20. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Elastomerkomponente A mindestens ein Pflropfkautschuk mit einem Restwassergehalt von bis zu 60 Gew.-% eingesetzt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß als Elastomerkomponente A ein zwei- oder mehrstufig aufgebauter Pflropfkautschuk, enthaltend eine Grundstufe aus einem oder mehreren der Monomeren Butadien, Styrol, Alkylstyrol, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat und geringen Mengen anderer, auch vernetzender Monomere und eine Pflropfstufe aus Styrol, Alkylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Monomeren, verwendet wird, und als thermoplastisches Polymeres B ein Styrol-Acrylnitril-Copolymeres, ein  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymeres, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid oder Mischungen dieser Polymeren, eingesetzt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß als Elastomerkomponente A ein Pflropfkautschuk auf Basis von Polybutadien und/oder Polyalkylacrylat als Grundstufe und einem Copolymeren aus Styrol und Acrylnitril als Pflropfstufe, und als thermoplastisches Polymeres B ein Styrol-Acrylnitril-Copolymeres, eingesetzt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß als Elastomerkomponente A ein zwei- oder mehrstufig aufgebauter Pflropfkautschuk eingesetzt wird, der im wesentlichen aus Polyalkylacrylat und einem Copolymeren aus Styrol und

Acrylnitril besteht, und als thermoplastisches Polymeres B ein Styrol-Acrylnitril-Copolymeres, eingesetzt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß  
5 die Komponente C
- mit der Komponente B identisch ist, jedoch an anderer Stelle als die Komponente B dem Extruder zugeführt wird, oder
  - 10 - ein thermoplastisches Polymeres auf Basis der zur Herstellung des thermoplastischen Polymeren B verwendeten Monomeren mit gleicher summarischer Zusammensetzung, jedoch mit anderer mittlerer Molmasse  $\bar{M}_w$ , oder mit  
15 anderen Mengenanteilen der Monomeren, oder
  - ein Polymeres, erhalten durch Copolymerisation von C<sub>2</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkenen mit Vinylaromaten, mit polaren Comonomeren, mit Kohlenstoffmonoxid, mit nichtaromatischen Vinyl-  
20 verbindungen, und/oder mit basischen Monomeren, oder
  - ein Polymeres auf Basis von  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril, oder Methylmethacrylat/Alkylacrylat, oder
  - 25 - ein Polymeres auf Basis eines Kautschuks aus Butadien sowie gegebenenfalls Comonomeren, oder
  - ein durch anionische Polymerisation hergestelltes Polymeres aus Butadien und Styrol, in dem die olefinischen  
30 Doppelbindungen ganz oder teilweise hydriert sein können, oder
  - ein Polymeres auf Basis eines thermoplastischen Polyurethans, oder
  - 35 - eine Polymeres auf Basis von Polycarbonat, oder
  - in Polymeres auf Basis von Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und Maleinimiden, oder
  - 40 - eine Mischung aus mindestens zwei der genannten Polymeren,
- ist.
- 45

25. Verfahren nach Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Pfropfkautschuk partikelförmig ist und die Pfropfkautschuk-Partikel einen Durchmesser von 0,05 bis 20  $\mu\text{m}$  haben.
- 5 26. Verfahren nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengrößenverteilung der Pfropfkautschuk-Partikel ein Maximum (monomodal), zwei Maxima (bimodal) oder mehr als zwei Maxima aufweist.
- 10 27. Schlagzäh modifizierte thermoplastische Formmassen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 26.
28. Verwendung von Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 27 zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.
- 15 29. Extruder mit mindestens zwei, gleichsinnig oder gegensinnig rotierenden Schnecken mit einem Schneckendurchmesser  $D_{\text{Schnecke}}$ , aufgebaut aus den Abschnitten gemäß den Ansprüchen 1 bis 26.

20

25

30

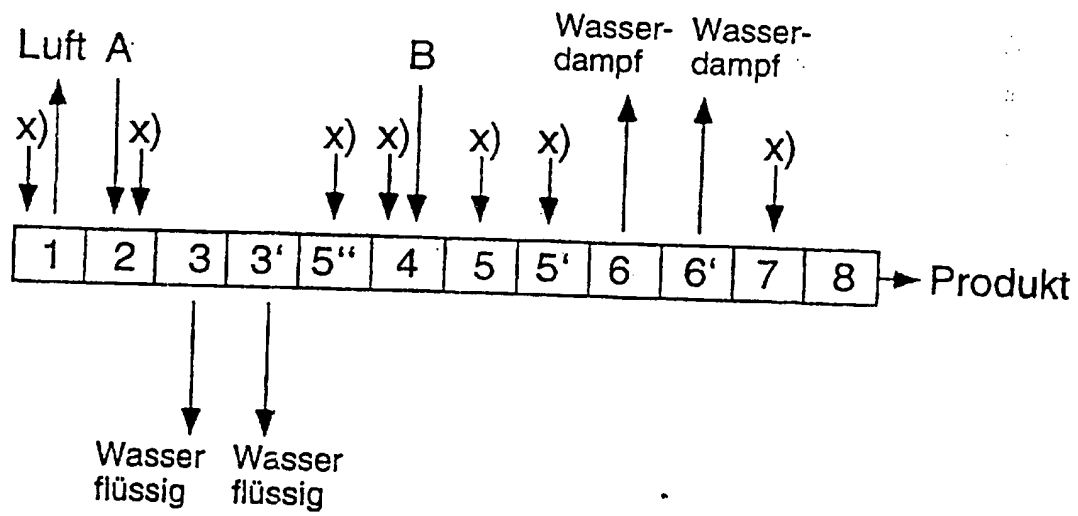
35

40

45

1/1

Abb. 1



x) C und/oder D (fakultativ)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05000

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J3/205 C08L51/04 B29B13/06 B29C47/40 B29C47/64  
B29C47/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08J C08L B29B B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.       |
|------------|---|-----------------------------|
| Y          | DATABASE WPI<br>Week 9221<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 92-169472<br>XP002053233<br>& JP 04 008 754 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK)<br>, 13 January 1992<br>cited in the application<br>see abstract; figures 1-3 | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |
| Y          | EP 0 665 095 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2<br>August 1995<br><br>see page 3, line 21 - line 44; figures 1,2<br><br>-/-  | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 1998

Date of mailing of the international search report

03/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Nieuwenhuize, O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05000

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.       |
|------------|---|-----------------------------|
| Y          | US 4 110 843 A (RICHARD H. SKIDMORE) 29 August 1978<br><br>see column 4, line 10 - line 22; figures 1-4<br>---  | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |
| Y          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 17, no. 142 (C-1038), 23 March 1993<br>& JP 04 311704 A (ASAHI CHEM IND CO LTD),<br>4 November 1992,<br>see abstract; figures 1-4<br>---                            | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |
| Y          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 13, no. 500 (M-891), 10 November 1989<br>& JP 01 202406 A (TOSHIBA MACH CO LTD),<br>15 August 1989,<br>cited in the application<br>see abstract; figures 1-4<br>--- | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |
| Y          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 15, no. 53 (M-1079), 7 February 1991<br>& JP 02 286208 A (TOSHIBA MACH CO LTD),<br>26 November 1990,<br>cited in the application<br>see abstract; figure 2<br>---   | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |
| A          | EP 0 683 028 A (RÖHM GMBH) 22 November 1995<br>see column 8, line 49 - column 9, line 15;<br>figures 1-5<br>---   | 1,4-6,<br>27-29             |
| A          | US 4 802 769.A (SHOICHI TANAKA) 7 February 1989<br>cited in the application<br>see page 5, line 22 - page 7, line 27;<br>claims 1,2; figures 1,2<br>---   | 1,2,<br>20-29               |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 9, no. 78 (C-274), 6 April 1985<br>& JP 59 210967 A (TOSHIBA KIKAI KK), 29 November 1984,<br>see abstract<br>---  | 1,20-22                     |
| A          | EP 0 534 235 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>31 March 1993<br>cited in the application<br>see page 3, line 17 - page 5, line 57<br>---   | 20-25                       |
| A          | DE 44 46 129 A (FRIEDRICH THEYSOHN GMBH)<br>29 June 1995<br>see the whole document<br>-----   | 29                          |

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05000

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                    | Publication<br>date              |
|---|---------------------|---|----------------------------------|
| EP 665095 A                               | 02-08-95            | DE 4402394 A<br>JP 7214553 A                  | 03-08-95<br>15-08-95             |
| US 4110843 A                              | 29-08-78            | NONE  |                                  |
| EP 683028 A                               | 22-11-95            | DE 4417559 A<br>JP 8039558 A<br>US 5650107 A  | 23-11-95<br>13-02-96<br>22-07-97 |
| US 4802769 A                              | 07-02-89            | JP 2020139 C<br>JP 7042392 B<br>JP 62158750 A | 19-02-96<br>10-05-95<br>14-07-87 |
| EP 534235 A                               | 31-03-93            | DE 4131872 A<br>DE 59206478 D                 | 08-04-93<br>11-07-96             |
| DE 4446129 A                              | 29-06-95            | DE 9421779 U                                  | 21-11-96                         |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05000

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08J3/205 C08L51/04 B29B13/06 B29C47/40 B29C47/64  
B29C47/76

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C08J C08L B29B B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.          |
|------------|--|-----------------------------|
| Y          | DATABASE WPI.<br>Week 9221<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 92-169472<br>XP002053233<br>& JP 04 008 754 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK)<br>, 13. Januar 1992<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1-3<br>--- | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |
| Y          | EP 0 665 095 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>2. August 1995<br><br>siehe Seite 3, Zeile 21 - Zeile 44;<br>Abbildungen 1,2<br>---<br>-/-   | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Nieuwenhuize, O

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.          |
|------------|---|-----------------------------|
| Y          | US 4 110 843 A (RICHARD H. SKIDMORE)<br>29.August 1978<br><br>siehe Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 22;<br>Abbildungen 1-4   | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |
| Y          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 17, no. 142 (C-1038), 23.März 1993<br>& JP 04 311704 A (ASAHI CHEM IND CO LTD),<br>4.November 1992,<br>siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1-4                             | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |
| Y          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 13, no. 500 (M-891), 10.November 1989<br>& JP 01 202406 A (TOSHIBA MACH CO LTD),<br>15.August 1989,<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1-4 | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |
| Y          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 15, no. 53 (M-1079), 7.Februar 1991<br>& JP 02 286208 A (TOSHIBA MACH CO LTD),<br>26.November 1990,<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung; Abbildung 2     | 1,2,4,<br>8-10,16,<br>27-29 |
| A          | EP 0 683 028 A (RÖHM GMBH) 22.November<br>1995<br>siehe Spalte 8, Zeile 49 - Spalte 9, Zeile<br>15; Abbildungen 1-5   | 1,4-6,<br>27-29             |
| A          | US 4 802 769 A (SHOICHI TANAKA) 7.Februar<br>1989<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Seite 5, Zeile 22 - Seite 7, Zeile<br>27; Ansprüche 1,2; Abbildungen 1,2   | 1,2,<br>20-29               |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 9, no. 78 (C-274), 6.April 1985<br>& JP 59 210967 A (TOSHIBA KIKAI KK),<br>29.November 1984,<br>siehe Zusammenfassung   | 1,20-22                     |
| A          | EP 0 534 235 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>31.März 1993<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Seite 3, Zeile 17 - Seite 5, Zeile<br>57  | 20-25                       |
| A          | DE 44 46 129 A (FRIEDRICH THEYSSOHN GMBH)<br>29.Juni 1995<br>siehe das ganze Dokument   | 29                          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05000

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie             | Datum der<br>Veröffentlichung    |
|--|-------------------------------|---|----------------------------------|
| EP 665095 A  | 02-08-95                      | DE 4402394 A<br>JP 7214553 A                  | 03-08-95<br>15-08-95             |
| US 4110843 A                                       | 29-08-78                      | KEINE   |                                  |
| EP 683028 A  | 22-11-95                      | DE 4417559 A<br>JP 8039558 A<br>US 5650107 A  | 23-11-95<br>13-02-96<br>22-07-97 |
| US 4802769 A                                       | 07-02-89                      | JP 2020139 C<br>JP 7042392 B<br>JP 62158750 A | 19-02-96<br>10-05-95<br>14-07-87 |
| EP 534235 A  | 31-03-93                      | DE 4131872 A<br>DE 59206478 D                 | 08-04-93<br>11-07-96             |
| DE 4446129 A                                       | 29-06-95                      | DE 9421779 U                                  | 21-11-96                         |